me XIII. 3e et 4e Livraisons.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

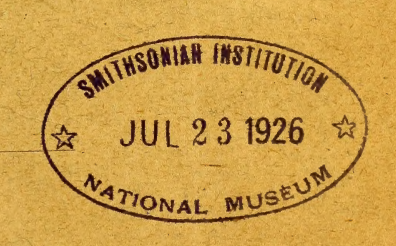
PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.



LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1908.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1]

La ligne binodale.

On pourrait croire que l'on peut arriver à déterminer la ligne binodale par la voie suivante. La coexistence exige, en dehors de l'égalité de température, l'égalité de trois grandeurs encore, savoir p, q et $M_1\mu_1$. Si nous traçons aussi les lignes le long desquelles $M_1\mu_1$ reste constant, pour trouver un point d'une ligne binodale nous aurions à chercher les points satisfaisant à la condition, que les lignes p, q et $M_1\mu_1$ qui passent par un quelconque de ces points s'entrecoupent encore en un autre point du champ. Mais cette recherche serait excessivement pénible et donnerait des résultats fort peu intuitifs. Aussi ne suivrons-nous pas cette voie. Je désire pourtant faire quelques remarques au sujet de ce troisième groupe de lignes, que nous appellerons „lignes isopotentielles"; car il n'est pas du tout sans intérêt de savoir quelles sont les phases d'un système binaire pour lesquelles le potentiel moléculaire d'une des composantes est le même.

Les lignes isopotentielles.

La valeur de $M_1\mu_1$ est égale à $\psi - v\frac{d\psi}{dv} - x\frac{d\psi}{dx}$; par différentiation nous trouvons:

$$dM_1\mu_1 = -v\,d\frac{d\psi}{dv} - x\,d\frac{d\psi}{dx}$$

ou

$$d\,M_1\mu_1 = v\,dp - x\,dq.$$

[1]) Suite de la page 90.

Pour connaître l'allure d'une ligne isopotentielle, nous devons savoir quelle est la valeur de $\frac{dv}{dx}$ pour une pareille courbe; nous représenterons cette grandeur par le symbole $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot}$. Pour la valeur de cette grandeur nous trouvons l'expression

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = - \frac{v \frac{d^2\psi}{dx\,dv} + x \frac{d^2\psi}{dx^2}}{v \frac{d^2\psi}{dv^2} + x \frac{d^2\psi}{dx\,dv}},$$

qui peut encore s'écrire

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p \frac{\frac{v}{x} - \left(\frac{dv}{dx}\right)_q}{\frac{v}{x} - \left(\frac{dv}{dx}\right)_p}.$$

Il y a donc un lieu géométrique en tous les points duquel $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \infty$ et un autre où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = 0$. La première circonstance se présente là où $\frac{v}{x} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$, c. à d. que ce premier lieu géométrique est la série des points où des droites émanant de l'origine touchent les lignes p. Par contre $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = 0$ si $\frac{v}{x} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$; aux points de la ligne spinodale, où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q$, on a donc aussi $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$.

La forme du lieu géométrique $v = x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ diffère suivant que les lignes p ont l'allure qu'elles ont dans la bande de gauche de la figure générale (fig. 1, pl. I), ou celle qu'elles ont dans la bande moyenne ou dans la bande de droite. Comme l'allure des lignes p est modifiée par la température, la valeur de T aura donc aussi une influence sur le lieu géométrique en question.

Plaçons-nous d'abord dans la bande de gauche, à une valeur de T inférieure à T_{k_1} et aussi à T_{k_2}. Dans ces conditions on peut mener de l'origine des tangentes à toutes les lignes p. Les points de contact du côté des petits volumes forment alors une série continue de points, qui

commence par le point où la branche liquide de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ coupe le 1er axe, et s'éloigne de plus en plus de cette courbe, à mesure qu'elle se rapproche du 2^d axe, mais restant toujours à des volumes plus petits que ceux de la courbe mentionnée. Les points de contact du côté des grands volumes forment également une série continue de points, qui commence par le point où la branche vapeur de la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ coupe le 1er axe, et s'éloigne également de cette courbe à mesure qu'elle se rapproche du 2^d axe. Cette série de points correspond à des volumes plus grands que la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$. Lorsqu'une ligne isopotentielle passe par une pareille série de points, elle est donc parallèle à l'axe des v. Le lieu géométrique des points où une ligne isopotentielle est parallèle à l'axe des x, et que l'on trouve en menant de l'origine des tangentes aux lignes q, est une courbe composée d'une seule branche, qui, aux petits volumes, partant d'un certain point du 1er axe, traverse le champ en se dirigeant vers le point $v = b$ et $x = 1$. Mais l'allure de cette courbe est fort variable, et dépend de l'allure plus ou moins compliquée des lignes q. Sans entrer dans d'autres détails, nous remarquerons seulement que, si l'allure des lignes q est celle que l'on observe dans le cas où il n'y a pas de lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la courbe en question n'a aucun point commun avec la précédente; mais s'il y a un lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et qu'il coupe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, la courbe le long de laquelle $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = 0$ circule autour de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et coupe deux fois la courbe le long de laquelle $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{Pot} = \infty$. Ces deux points d'intersection sont de nouveau d'une grande importance pour l'allure des lignes d'égal potentiel. La ligne qui passe par un de ces deux points a encore une fois la forme d'une boucle; c'est le point situé à droite; le point à gauche fait de nouveau fonction de point double, autour duquel circulent une série de lignes isopotentielles fermées. Le fait que c'est dans ce cas le point situé à droite qui est le noeud de la boucle est lié à cette circonstance que toutes les lignes d'égal potentiel aboutissent au point $v = b$ et $x = 1$. Sur la ligne

$v = b$, $M_1\mu_1$ est infini et positif, et sur le second axe $M_1\mu_1$ est égal à l'infini negatif. Au point $v = b$, $x = 1$, la valeur du potentiel pour la première composante doit donc être indéterminée. En aboutissant à ce point toutes les lignes d'égal potentiel sont tangentes à la ligne $v = b$. La fig. 15 est une représentation schématique de l'allure des lignes d'égal potentiel, dans le cas de non-miscibilité à l'état liquide. Le premier axe est coupé ou touché par les lignes isopotentielles de tout ordre. Si $v = \infty$, $M_1\mu_1 = -\infty$. Si v diminue, $M_1\mu_1$ augmente jusqu'à ce qu'au point où la pression est maxima $\left(\frac{dp}{dv} = 0\right)$ le potentiel atteint sa plus grande valeur. Si v décroît davantage, le potentiel diminue, jusqu'à ce qu'on atteint le point limite de l'état instable, où l'on a de nouveau $\frac{dp}{dv} = 0$. En ce point $M_1\mu_1$ est un minimum. Si l'on atteint $v = b$, $M_1\mu_1 = \infty$. Pour des volumes très grands $M_1\mu_1$ est approximativement égal à $MRT \log \frac{1-x}{v}$, si nous négligeons une fonction de T, que l'on omet d'ordinaire dans la construction de la surface ψ pour une valeur déterminée de T; on voit d'après cette forme de $M_1\mu_1$ que les portions de lignes isopotentielles qui, aux grands volumes, partent du 1er axe, peuvent être considérées à peu près comme des droites, qui sont dirigées vers le point $x = 1$, $v = 0$. Si la ligne de même potentiel part du volume v_1, l'équation des portions initiales est $v = v_1(1-x)$. Si v_1 était égal à ∞, donc $M_1\mu_1 = -\infty$, la valeur de $M_1\mu_1$ serait égale à l'infini négatif à $v = \infty$ pour toutes les valeurs de x, tout comme le long de tout le second axe. La règle d'après laquelle, aux grands volumes, les portions initiales des lignes isopotentielles peuvent être considérées comme des droites, resulte déjà de la loi de Dalton, en vertu de laquelle chacune des composantes d'un mélange gazeux se comporte comme si elle était seule présente dans le volume. Si $v = v_1(1-x)$, la densité de la première composante reste constante, et il en est de même des grandeurs qui sont déterminées par la densité, telles que la pression et le potentiel. Si les circonstances sont telles que le suppose la fig. 15, il y a évidemment aussi un lieu géométrique où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{M_1\mu_1} = 0$, et ce lieu est de nouveau une ligne en forme de boucle, passant par le noeud des lignes isopotentielles. Si le lieu géométrique $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ ne coupe pas l'autre $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$,

toutes les lignes d'égal potentiel présentent la forme simple qu'elles ont dans la fig. 15, à gauche et à droite.

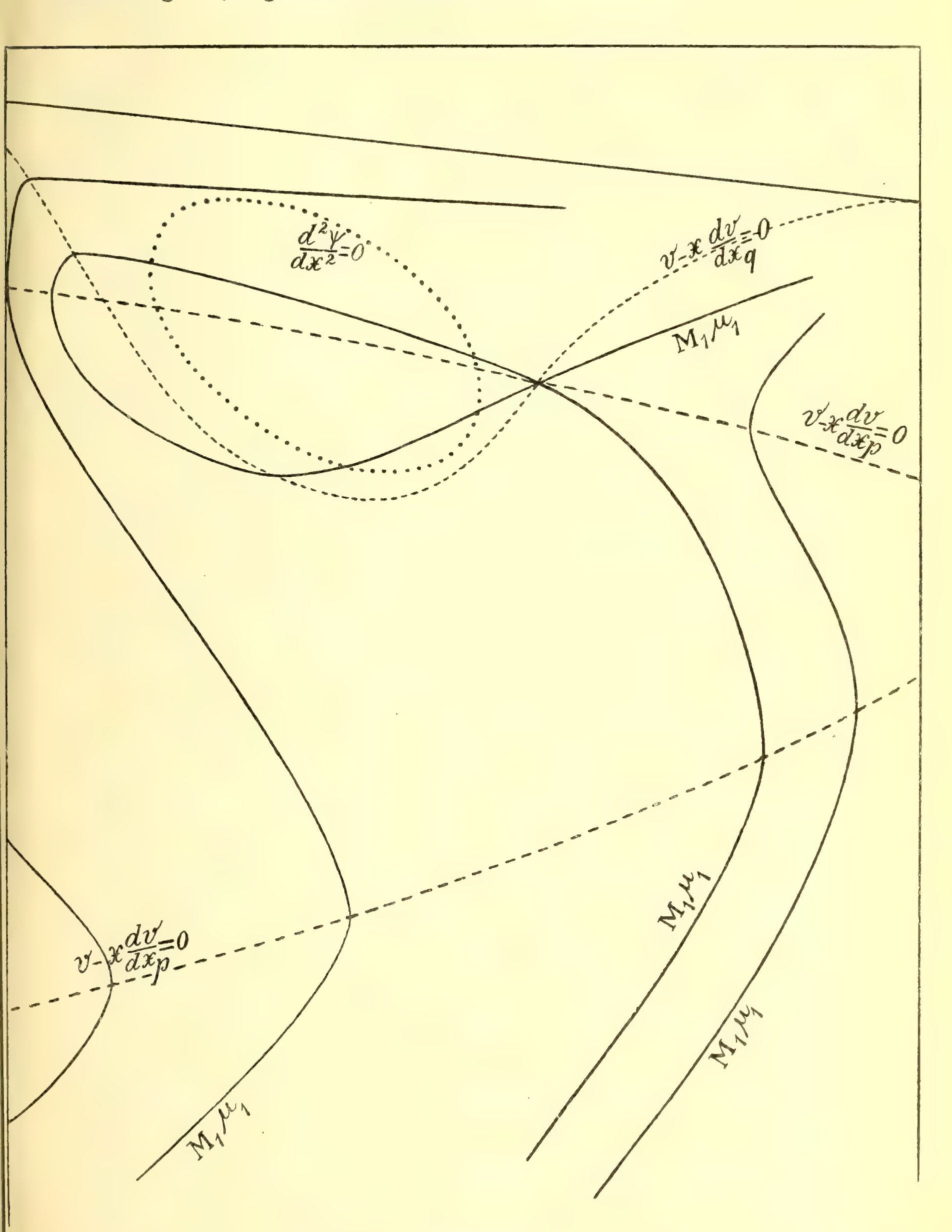


Fig. 15.

Si nous prenons la bande de gauche à une valeur de T supérieure à T_{k_2}, le lieu géométrique $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ subit une modification. Les deux branches de $\frac{dp}{dv} = 0$ se sont fusionnées, et de même les deux branches du lieu géométrique se fusionneront; mais, comme les deux courbes sont extérieures à $\frac{dp}{dv} = 0$, le point de raccordement correspondra à une valeur de x plus grande que celle du point de raccordement des branches de $\frac{dp}{dv} = 0$. Ce fusionnement doit se produire en un point d'inflexion d'une ligne p, ce que l'on reconnaît immédiatement si dans une figure p répondant aux circonstances considérées on mène les tangentes partant de l'origine, et on voit en même temps que le point de contact est situé sur une ligne p dont la valeur est maxima. Le point de fusionnement en question est donc un point d'inflexion d'une ligne p où la tangente passe par l'origine. L'équation différentielle $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$, où l'on considère v comme fonction de x et p, donne pour l'équation de ce lieu géométrique:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{x\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_x - x\frac{d^2v}{dp\,dx}}.$$

Les lignes isopotentielles de degré inférieur ont alors perdu les points où elles sont verticales et ont pris une allure très simple. Le volume diminuant, elles ne reviennent plus vers des valeurs plus petites de x.

Choisissons en second lieu une tranche du milieu, où les deux courbes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$ s'entrecoupent en deux points. Bien que les deux branches de $\frac{dp}{dv} = 0$ restent entièrement séparées, il n'en est pas nécessairement ainsi des deux branches de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$. On constate aisément que la branche supérieure n'est située au-dessus de $\frac{dp}{dv} = 0$

que depuis $x = 0$ jusqu'au nœud de la boucle des lignes p. Pour des valeurs plus grandes de x elle est située plus bas. De même la branche inférieure de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ n'est située au-dessous de $\frac{dp}{dv} = 0$ que de $x = 0$ jusqu'à l'x du point double. Cette branche inférieure passe par le point double, et à une valeur plus grande de x elle est au-dessus de $\frac{dp}{dv} = 0$. Les deux branches se fusionnent dès que l'on peut trouver une ligne p, dont la tangente au point d'inflexion est dirigée vers l'origine. Si à la température critique minima la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$ présente un point de scission, la courbe $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ reste limitée à la portion de gauche et se forme à une valeur de x plus petite que celle qui correspond au point de scission. Mais si la bande s'étend bien loin à droite, la portion de droite de $\frac{dp}{dv} = 0$ peut contenir une portion fermée de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$, le sommet correspondant à une certaine valeur de x et l'ouverture étant du côté de $x = 1$. Même pour les bandes situées tout à fait à la droite on a toujours que $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$ est à l'intérieur de $\frac{dp}{dv} = 0$, de sorte que si $\frac{dp}{dv} = 0$ ne s'étend plus sur toute la largeur, il doit en être de même de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$.

Si nous examinons l'allure du lieu géométrique $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$, là où les lignes isopotentielles sont horizontales, dans une pareille tranche médiane et aussi dans une tranche de droite, nous voyons, en examinant les figures 5 et 6 (pp. 43 et 44), qu'aussi longtemps que la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ fait défaut, ou bien, si elle est présente, pour tous les points extérieurs à cette courbe, le lieu géométrique en question reste confiné à des volumes plus petits que ceux de la courbe $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Si $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ coupe la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, le lieu géométrique en question

passe par ces points d'intersection. A l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ la ligne $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ correspond à des volumes plus grands que ceux de $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$. Mais on ne doit pas s'attendre alors à observer une intersection de $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_q = 0$ et $v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = 0$. Alors il n'est pas non plus question d'une ligne isopotentielle en forme de boucle. Il en eut été autrement si nous avions considéré aussi l'allure de $M_2\mu_2$. Mais cette étude peut être considérée comme superflue, puisque nous connaissons l'allure des lignes q, c. à d. de $M_2\mu_2 - M_1\mu_1$ et de $M_1\mu_1$. Nous n'avons certainement pas épuisé ainsi toutes les propriétés de l'allure des lignes isopotentielles, mais, comme nous ne nous servirons pas de ce troisième groupe de lignes pour déterminer l'allure de la ligne binodale, je crois pouvoir me borner aux communications que je viens de faire.

Pour déterminer l'allure des lignes binodales, nous ferons usage de l'équation de la page 199, savoir:

$$d M_1\mu_1 = v\,dp - x\,dq.$$

Mais faisons d'abord deux remarques. Parmi toutes les lignes dont on parle dans une théorie de mélanges, ce sont les isobares et la binodale qui sont les plus importantes, parce qu'elles sont accessibles à l'observation directe. Bien que la compréhension parfaite des choses exige que nous sachions, qu'au-dessous d'une certaine température les isothermes d'une substance simple contiennent des portions instables, et que nous puissions indiquer les limites de ces portions instables, la détermination des points d'équilibre de coexistence est ce qu'il y a de plus important au point de vue expérimental. De même, dans le cas d'un système binaire, il faut que l'on sache qu'il y a des phases instables et que l'on en connaisse les limites, donc la ligne spinodale; mais bien plus importante encore est la connaissance de la ligne binodale, et c'est sa détermination qui doit être considérée comme le but final de toutes les considérations, parce que cette ligne peut être l'objet de recherches expérimentales, et que les résultats déduits de nos considérations ne peuvent être soumis au contrôle de l'expérience que pour autant qu'ils se rapportent à la ligne binodale. On peut dire qu'il n'y a

d'exception que pour les points de plissement, à l'existence desquels on peut conclure sans qu'il soit besoin de considérer la ligne binodale. Nous devons remarquer aussi que l'expérience ne permet même pas de réaliser la ligne binodale toute entière. La ligne binodale peut présenter des parties situées dans la région instable, et d'autres qui sont métastables. C'est ce que j'ai déjà fait remarquer dans ma Théorie Moléculaire (Cont. II, p. 14), mais cela résulte d'une façon plus générale et plus complète des dessins qui accompagnent mes notes aux pages 284 et 483 du tome X de ces Archives. On voit en même temps combien la complication de la ligne binodale peut être grande, même si la ligne spinodale s'écarte à peine de la forme ordinaire; au point que si on veut juger du degré de complication d'un pli d'après la ligne spinodale ou d'après la ligne binodale, on arrive à des résultats fort différents.

C'est ainsi que la considération des propriétés de la ligne binodale m'a conduit à parler d'un pli principal et d'un pli latéral. De même, en ne regardant que la ligne binodale et ses droites nodales, on peut parler d'un pli transversal et d'un pli longitudinal, tandis que la considération de la ligne spinodale nous amène à les considérer tous deux comme ne formant qu'un seul pli. Et pourtant, pour éviter toute confusion, il est bon de n'employer qu'une seule terminologie. Pour le moment il me paraît recommandable, dans le choix du nom, de fixer surtout son attention sur la ligne spinodale, et de laisser de côté la partie, parfois présente, qui enveloppe la portion concave-concave de la surface ψ. S'il n'y a pas de point de plissement sur la ligne spinodale, ou un seul, réalisable, on pourrait donner au pli le nom de pli normal. S'il y a en outre deux points de plissement *hétérogènes*, on pourrait parler d'un pli anormal, ou bien, comme je l'ai fait dans la première partie de ce travail, d'un pli complexe. Si la ligne spinodale s'est divisée à une certaine température, ce qui peut arriver si la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ se segmente, il y a deux plis, dont l'un peut être appelé le pli de droite et l'autre le pli de gauche. Si la division résulte d'une séparation des courbes $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, on pourrait distinguer les plis par les noms de „pli transversal" et „pli longitudinal". Chaque fois que la division en deux plis se produit, il se forme deux points de plissement *homogènes*. Au passage d'un pli normal à un pli complexe il vient deux points de plissement hétérogènes. Si l'on voulait exprimer

des propriétés de la ligne binodale, on pourrait peut être imaginer d'autres noms encore, mais je pense que dans ce cas on ferait bien de dire expressément qu'on le fait pour attirer l'attention sur la forme particulière de la ligne binodale.

Dans le cas d'une substance unique l'équation $d M_1 \mu_1 = v\,dp - x\,dq$ se simplifie et devient $d M_1 \mu_1 = v\,dp$; sous cette forme elle conduit à la construction du point de coexistence. Cette construction peut être effectuée directement en choisissant comme axes un axe p et un axe $M_1 \mu_1$, en quel cas on obtient une courbe qui se coupe elle-même (Cont. II, p. 4, fig. 1); ou bien on peut choisir comme axes un axe v et un axe p et appliquer la règle de Maxwell. Dans ce dernier cas on peut se figurer que l'équation $d M_1 \mu_1 = v\,dp$ soit mise sous la forme $d M_1 \mu_1 = d(pv) - pdv$, dont l'intégrale est

$$(M_1 \mu_1)_b - (M_1 \mu_1)_a = (pv)_b - (pv)_a - \int_a^b pdv.$$

Pour qu'il y ait coexistence il faut $(M_1 \mu_1)_b = (M_1 \mu_1)_a$ et $p_a = p_b = p_{coex}$, de sorte que l'on obtient:

$$p_c(v_b - v_a) = \int_{v_a}^{v_b} p\,dv.$$

Dans le cas d'un mélange binaire on obtient pour la détermination de la coexistence, donc pour la détermination des points de la ligne binodale, la même relation simple

$$dM_1 \mu_1 = vdp,$$

si en effectuant la construction on suit la série de points pour laquelle $dq = 0$, c. à d. une ligne q.

Si nous nous figurons que nous voulons appliquer la règle de Maxwell, nous dessinons, en suivant la ligne q, la valeur de p qui correspond à chaque valeur de v, et nous cherchons combien de fois nous pouvons tracer une droite parallèle à l'axe v, de telle manière que $p(v_b - v_a) = \int_a^b pdv$. Si cela n'est possible qu'une seule fois, les extrémités de cette droite font connaître la valeur de v pour les phases qui peuvent

coexister, et la hauteur de cette droite au dessus de l'axe v donne la valeur de la pression pour ce couple de phases coexistantes; alors la ligne q choisie ne coupe pas d'autres branches de la courbe binodale. Mais il se peut qu'on puisse mener ainsi plusieurs droites, notamment si la ligne q choisie coupe 4 fois la ligne binodale, ou s'il y a 6 points de la binodale sur la ligne q choisie. Afin de vérifier si cela peut se produire 0, 1, 2 fois ou davantage, on doit voir en tout premier lieu si la ligne q choisie coupe oui ou non la courbe spinodale, et, si elle la coupe, combien il y a de points d'intersection. En effet, chaque fois qu'une ligne q coupe la courbe spinodale, il y a sur la ligne q, au point d'intersection, un maximum ou un minimum de pression. En ces points de la ligne spinodale, il y a une ligne p qui touche la ligne q choisie, et par deux points situés de part et d'autre de la ligne spinodale il passe une même ligne p, qui a une valeur de p plus grande ou plus petite que celle de la ligne p qui est tangente. C'est ainsi que dans la fig. 7 (p. 49) il y a, sur la ligne q_1, un maximum de pression au point 4 et un minimum au point 2; mais pour un volume plus grand que celui du point 4 la pression est toujours plus petite qu'en 4, et d'autant plus petite que v est plus grand; et aux points de cette même ligne q où v est plus petit la pression est toujours plus grande qu'en 2, et d'autant plus grande que nous nous rapprochons davantage du commencement de la ligne q_1, où $p = \infty$. Si nous construisons maintenant p comme fonction de v, la ligne p a une forme analogue à celle d'une isotherme ordinaire. Pour $v = \infty$, $p = 0$ et il y a un maximum et un minimum de pression, et pour $v = b$ on a $p = \infty$. La règle de MAXWELL est alors applicable, mais une fois seulement.

Cette ligne q_1 contiendra donc deux points de la ligne binodale. Dans la fig. 7 il en sera ainsi pour toute ligne q. Pour la ligne $q = \infty$, c. à d. pour la première substance, nous trouvons les phases coexistantes de cette substance et pour $q = -\infty$, ou pour la seconde substance, les phases coexistantes de cette seconde composante. Si partant d'un certain point du diagramme v, x on dessine simultanément deux courbes donnant p comme fonction de v, savoir la courbe p que l'on obtient en suivant la ligne q qui passe par le point choisi, et celle que l'on obtient en restant à la même valeur de x, pour toutes les valeurs de v plus petites que celle au point considéré la 2e courbe a toujours des valeurs de p plus grandes que la première. Ainsi, dans la fig. 7, pour la même valeur de v, en un point situé plus à gauche, vers lequel se dirige la

ligne q, la pression est plus petite que pour x constant. Supposons que le point d'où nous partons soit un point de la ligne binodale, situé du côté de la vapeur. Alors, si nous appliquons aux deux courbes la règle de MAXWELL, il résulte de la circonstance que p est plus grand pour la courbe correspondant à x constant, d'abord que la ligne de MAXWELL pour cette ligne p est plus haute que pour celle que nous obtenons en suivant la courbe q, et en second lieu que du côté de la vapeur la ligne binodale correspondant à une valeur donnée de x passe par des volumes plus grands que ne le seraient les volumes de la vapeur, si chaque mélange se conduisait comme une substance simple. Il en est de même pour les petits volumes, du côté du liquide. Tout comme la ligne spinodale est extérieure à la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, la ligne binodale est extérieure aux points qui représenteraient les phases coexistantes si chaque mélange se comportait comme une substance simple. Ces propriétés résultent d'ailleurs immédiatement de la surface ψ.

Dans la fig. 7 *b* (p. 50) ce sont seulement les lignes q d'ordre inférieur qui coupent la ligne spinodale. La ligne q de l'ordre le plus élevé qui ait encore des points communs avec la ligne spinodale, notamment des points coïncidents, est celle qui passe par le point de plissement. Si nous suivons cette ligne q, nous trouvons que les pressions maxima et minima se confondent, et si nous représentons p comme fonction de v, nous obtenons une ligne qui a une tangente horizontale au point de plissement, et y présente en même temps un point d'inflexion, tout comme une isotherme ordinaire au point critique. Cette remarque s'applique à tout point de plissement, même s'il est caché; mais alors le point particulier de la ligne p, où $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_q$ sont nuls, est situé sur la portion instable. Il y a encore une troisième possibilité pour la situation de ce point particulier, savoir qu'il soit situé sur ce que nous pourrons appeler la branche liquide de la ligne p, comme nous allons le voir tantôt.

Prenons maintenant le cas de la fig. 8. (p. 55,) et choisissons-y une ligne q qui coupe 4 fois la ligne spinodale, comme c'est le cas pour une des lignes q qui y sont dessinées. Si nous suivons cette ligne q en commençant à un grand volume, nous rencontrons la ligne spinodale, à un volume encore assez grand, en un point où p a une valeur maxima; au second point, où la ligne q quitte le domaine instable pour la première

fois, il y a un minimum de pression. Au troisième point, où la ligne q pénètre de nouveau dans le domaine instable, il y a de nouveau un maximum de pression, et au quatrième point, où elle quitte définitivement ce domaine, il y a encore un minimum de pression. Pour pouvoir dessiner convenablement p comme fonction de v, nous devons connaître la valeur de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$. Or:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v \left(\frac{dx}{dv}\right)_q + \left(\frac{dp}{dv}\right)_x;$$

et cette équation peut encore être mise sous la forme suivante:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = -\frac{\frac{d^2\psi}{dv^2}\frac{d^2\psi}{dx^2} - \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dx^2}}.$$

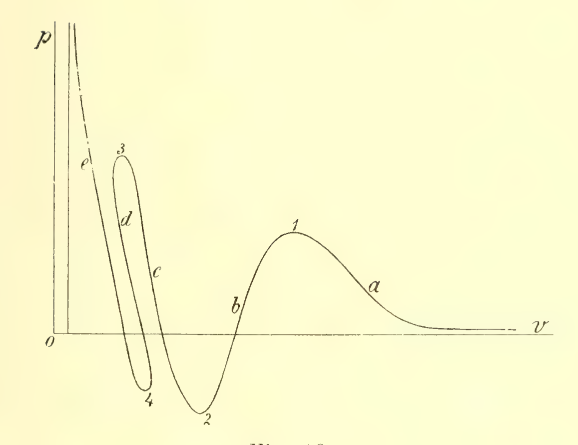


Fig. 16.

Cette forme prouve que $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ n'est positif dans la partie instable que si $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est positif. Si $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ est négatif dans la partie instable, et au point où la ligne q coupe la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ on a $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = \infty$. La fig. 16 donne la représentation schématique de p comme fonction de v, le long de cette ligne q.

Nous avons à examiner maintenant combien de points de la ligne binodale sont situés sur cette ligne q. Dans cette discussion je représenterai par a la branche à droite du point 1, par b la branche entre 1 et 2 etc. Le nombre de fois que la règle de MAXWELL peut être appliquée est égal au nombre de combinaisons deux à deux de 4 grandeurs. Ainsi la branche a peut être combinée, non avec la branche b, mais bien avec c, d et e. La branche b peut être combinée avec d et e. Et enfin la branche c avec e. Cela ne veut pas dire que dans ces cas l'application de la règle de MAXWELL peut toujours être effectuée. Nous y reviendrons tantôt en parlant d'autres lignes q. Mais pour la ligne q choisie ici, ces 6 lignes de MAXWELL peuvent réellement être tracées, et dans ces conditions la ligne q doit couper 12 fois la binodale. On trouve ces 12 points d'intersection dans la fig. 17. Dans cette figure la ligne q présente la même allure que dans la fig. 8. Elle coupe 4 fois la ligne spinodale, tracée dans la même figure. Elle passe par un volume maximum et par un volume minimum. Entre les points où le volume est maximum et minimum on doit se figurer le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$.

Dans cette même figure 17 la ligne binodale est indiquée à diverses reprises par le signe *bin*, parce que sa forme est très compliquée. On peut décomposer par la pensée cette ligne binodale en deux parties. D'abord la partie que nous pourrions appeler la binodale vapeur-liquide. La branche liquide de cette portion a une allure régulière, mais la branche vapeur a la forme connue, avec deux points de rebroussement. La ligne nodale, qui appartient au point de rebroussement γ, a son autre extrémité au point γ où la branche liquide de cette binodale traverse la spinodale. De même les deux points indiqués par δ correspondent, comme extrémités d'une même ligne nodale. Le reste de la ligne binodale est une courbe fermée. Ce qui est important dans cette partie de la courbe binodale, ce sont en premier lieu les deux points de plissement hétérogènes P_1 et P_2. Les points à droite et à gauche de P_1 sont situés dans la région stable, eeux qui sont placés de part et d'autre de P_2 sont situés dans la région instable. Si nous suivons la branche à droite de P_1, nous traversons la ligne spinodale au point α, et à ce point il en correspond un autre α, à l'autre extrémité de la ligne nodale du premier point; en ce second point α la ligne binodale présente encore une fois un point de rebroussement. En ce second point

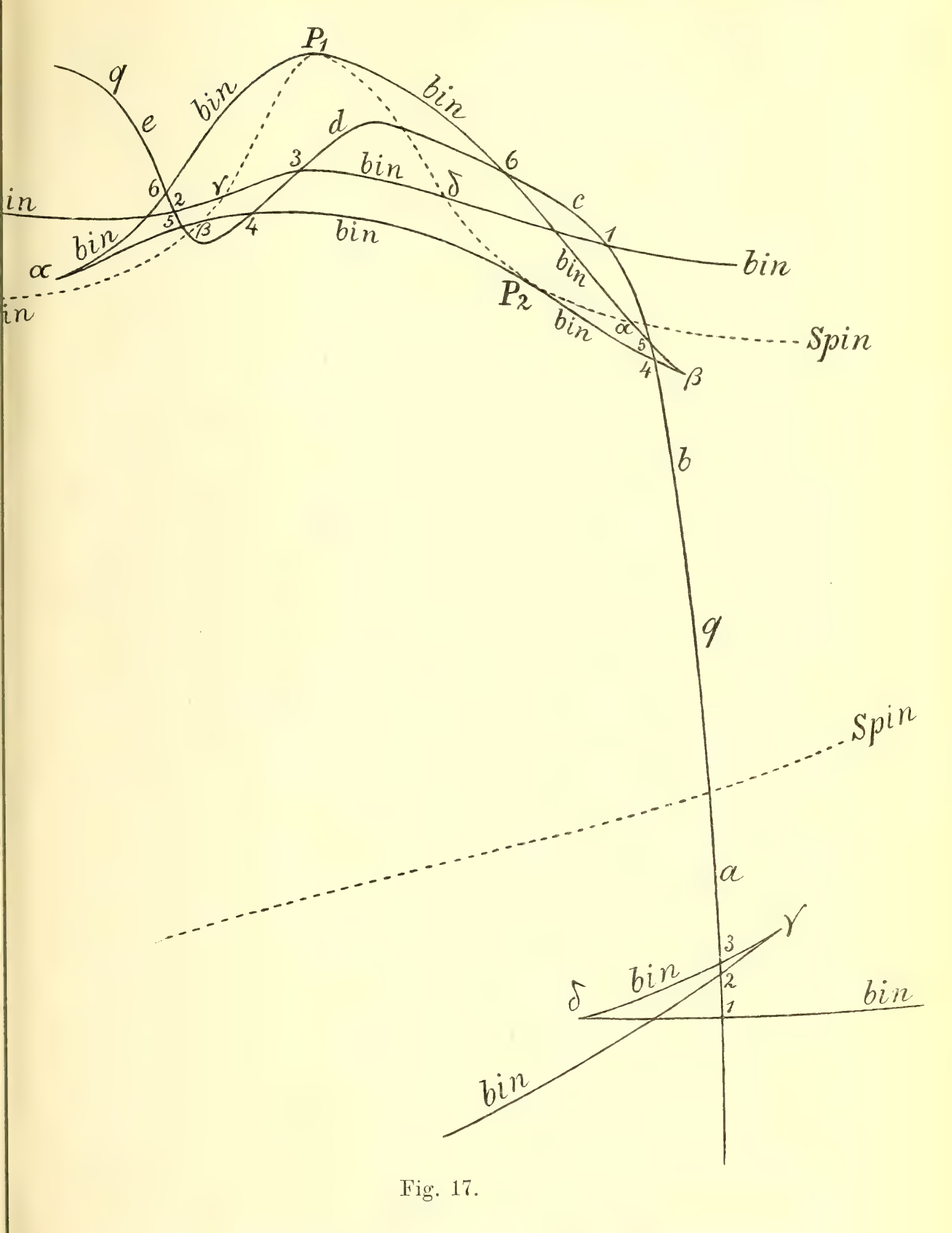


Fig. 17.

α la binodale revient vers des valeurs plus grandes de x, et si β est le point où elle rencontre la spinodale, il correspond à ce point un second

point β, où la branche de droite présente un rebroussement. A partir de ce point le reste de la ligne binodale n'a plus que des points dans la région instable, et les points situés entre les deux points β sont des extrémités de lignes nodales qui vont en se rapprochant et coïncident en P_2.

Si pour trouver les 12 points où la ligne q considérée coupe la binodale nous appliquons la règle de MAXWELL à la partie de la figure p qui contient les branches a, b, c, nous obtenons les points indiqués par 1. Si nous y ajoutons la branche d, l'égalité entre les aires au-dessus et au-dessous de la droite serait rompue, si nous conservions la même droite, notamment la somme des aires au-dessus de la droite serait trop grande. Il s'ensuit que nous devons tracer la droite plus haut. Pour les points de la binodale qui sont déterminés par la combinaison de a avec d, la pression est donc plus élevée, tandis que les volumes sont tous deux plus petits que ceux des points correspondants 1, ainsi que l'indique la figure. Les points déterminés par cette combinaison sont représentés par 3. Ajoutons maintenant encore la branche e; la pression doit s'abaisser de nouveau. Nous obtenons ainsi les points indiqués par 2. Nous verrons tantôt que la pression en 2, bien qu'ayant diminué, est encore plus grande qu'aux points 1. Par combinaison de b avec d, toutes deux des branches situées dans la région instable, nous déterminons les points 4; et après addition de la branche e les points 5, où la pression doit être plus faible qu'en 4. Il reste enfin la combinaison de c et e. Or la ligne q que nous avons choisie est placée de telle façon que la branche c reste à droite des points où il y a équilibre de trois phases. Il s'ensuit déjà que, si nous avons bien construit la ligne p dans la fig. 16, l'application de la règle de MAXWELL à la combinaison (c, e) doit fournir une pression plus grande pour les points 6 que pour les points 1; mais il en résulte en même temps que pour les points 2 (combinaison a, e) la pression est comprise entre p_1 et p_6, de sorte que $p_2 > p_1$. Mais ces 12 points ne sont pas tous réalisables. Chaque fois qu'une branche instable intervient, les nœuds déterminés par la combinaison sont irréalisables. Donc les points 3 (combinaison a, d), les points 4 (combinaison b, d) et les points 5 (combinaison b, e) ne sauraient être réalisés en aucune circonstance. Des 12 points, il y en a ainsi déjà 6 qui tombent parce qu'ils appartiennent à des équilibres de coexistence instables. Des 6 points restants il faut encore retrancher les points 2, si l'on exclut aussi les états métastables. En resumé,

nous déterminons donc les points suivants par les combinaisons indiquées à côté.

points	combinaison	
1	a, c	stable
2	a, e	métastable
3	a, d	instable
4	b, d	instable
5	b, e	instable
6	c, e	stable.

Pour trouver tous les points de la ligne binodale, il faudrait traiter de la même façon toutes les lignes q. Pour le premier composant ($q = -\infty$) la ligne p est l'isotherme ordinaire, et il en est de même du deuxième composant ($q = +\infty$). A mesure que la valeur de q augmente, il faut que la ligne p subisse une transformation graduelle telle, qu'elle passe de la première forme à la seconde. On peut admettre qu'à des volumes très grands ces formes extrêmes se confondent. Il en est d'ailleurs de même de toutes les formes intermédiaires. La modification se borne principalement aux petits volumes, et dans le cas $b_1 = b_2$ on pourrait admettre encore la même conclusion pour les volumes très petits. Aussi longtemps que l'ordre de la ligne q (voir figg. 4 et 8, pp. 40 et 55) est encore assez bas pour que cette ligne ne passe pas même par le point inférieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la ligne p a encore l'allure ordinaire d'une isotherme. Ce n'est qu'au moment où la ligne q touche le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ qu'il se présente un point particulier dans la branche instable. Pour ce point de contact $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = \infty$, mais de part et d'autre de ce point $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ est encore positif. Pour un ordre de q un peu plus élevé, le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est coupé deux fois, et l'on peut indiquer dans la ligne p deux points où la branche instable est verticale. Entre ces deux points $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q$ est négatif. Mais néanmoins la ligne p ne présente que trois branches, de sorte que la règle de Maxwell ne peut être appliquée qu'une seule fois; nous ne trouvons alors que deux points de

la ligne binodale, savoir un point donnant un volume liquide et situé à gauche de la figure, et un point donnant un volume gazeux et situé bien plus à droite, mais restant pourtant assez à gauche du point double de la branche vapeur de la ligne binodale. Du côté de la vapeur, la ligne q ne coupe alors la binodale en aucun autre point. Si la valeur de q s'élève davantage, il apparaît un troisième point particulier sur la branche instable de la ligne p, notamment lorsque la ligne q commence à avoir quatre points communs avec la ligne spinodale. Tel sera le cas si elle passe par le point de plissement caché P_2 (fig. 17, p. 213). Elle

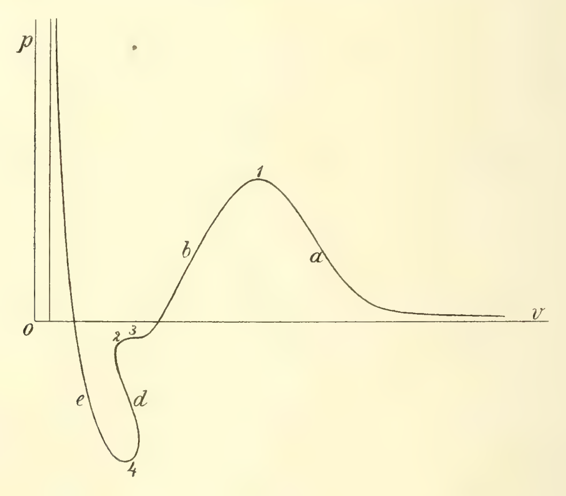


Fig. 18.

touche alors la ligne spinodale, mais de telle façon que $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ a le signe contraire de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{spin}$. La règle qui dit qu'en un point de plissement la ligne p et la ligne q enveloppent le pli ne s'applique donc qu'aux points de plissement réalisables; pour les points de plissements cachés elle doit être renversée. Là $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ est de signe contraire à $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{spin}$.

Au troisième point particulier de la branche instable de la courbe p on a $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = 0$ et aussi $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_q = 0$, et la courbe p a la forme indiquée dans la fig. 18.

Pour des valeurs de q supérieures à celle-là la ligne spinodale est

coupée en 4 points. Les deux nouveaux points d'intersection sont alors situés à gauche et à droite de P_2, et au commencement ils sont voisins de ce point. La ligne q s'est alors accrue d'une portion située dans la région instable, d'où nous déduisons qu'au point d'intersection de droite p est plus petit qu'en celui qui est situé à gauche. Ce n'est qu'alors que la ligne p prend la forme de la fig. 16, mais la branche c est encore très petite, et la pression au point 3 de cette figure dépasse à peine celle du point 2. A partir de ce moment il pourrait être question d'appliquer la règle de Maxwell aux 5 branches a, b, c, d et e et de déter-

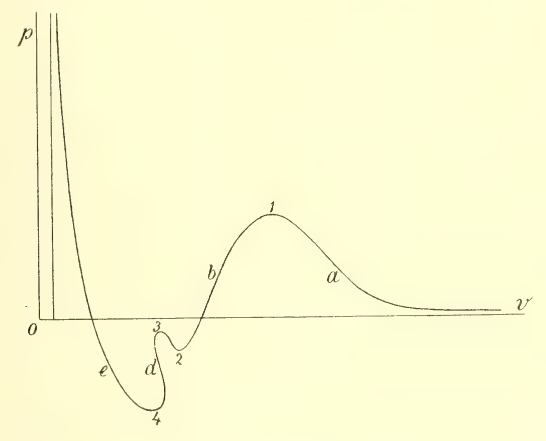


Fig. 19.

miner par conséquent les 12 points de la ligne binodale. Mais au commencement les 12 points ne sont pas tous réels. On peut certainement appliquer la règle à la combinaison de la première et de la dernière branche, ce qui donne une paire de points réels de la ligne binodale, et, contrairement à ce que nous avions conclu pour ces points en traitant la même combinaison à propos de la ligne q de la fig. 17, ces deux points ne sont pas métastables, mais stables. On peut également appliquer la règle à la combinaison (b, d), et les deux points ainsi obtenus sont situés dans le domaine instable, et peuvent être représentés par les 4 points de la fig. 17, pourvu qu'on les rapproche du point P_2. Quant aux 4 autres combinaisons, on ne peut pas y appliquer la règle. Pour que l'on puisse l'appliquer à la combinaison (a, c) il faudrait que la longueur de la branche c fût telle que la pression au point 3 (fig. 19) fût au moins positive; et encore cela serait-il insuffisant.

Si l'on trace notamment à partir du point 3 une droite parallèle à l'axe des v et que dans ces conditions l'aire comprise entre les branches b et c et cette droite parallèle à l'axe des volumes soit plus petite que l'aire entre les branches a et b au-dessus de cette parallèle, la ligne de MAXWELL devrait être située plus haut et est donc impossible. La combinaison (a, d), qui exigerait une valeur plus grande encore pour la pression de la ligne de MAXWELL, tombe à plus forte raison. Les combinaisons (b, c) et (c, e) tombent pour des raisons correspondantes. Il s'ensuit que la ligne q dont l'ordre est un peu plus élevé que celui de la ligne qui passe par P_2 doit rester en avant du point α dans la partie gauche de la fig. 1 (pl. I), et à droite elle doit rester à la gauche de la crête de la branche vapeur de la ligne binodale. Si l'on continue à faire croître la valeur de q, les combinaisons (a, c) et (a, d) deviennent simultanément possibles, notamment lorsque la pression du point 3, que l'on peut considérer comme sommet de c et d, est devenue assez élevée pour que la ligne de MAXWELL correspondant à (a, c) passe exactement par le point 3. De même, les combinaisons (b, e) et (c, e) deviennent possibles simultanément lorsque la pression du point 2, qui est le point le plus bas des branches b et c, s'est abaissée tellement, que la ligne de MAXWELL pour les branches c et e passe exactement par le point 2. S'il est possible d'appliquer la règle à toutes les combinaisons, on peut trouver les 12 points de la ligne q. Il doit y avoir certainement une règle générale indiquant laquelle des deux possibilités simultanées se présente la première, lorsque l'ordre de q s'élève. Si l'on suit une pareille ligne q, commençant à un petit volume du côté gauche de la fig. 17, on rencontre d'abord le point 2 de la binodale qui, du côté liquide, va régulièrement de gauche à droite; puis viennent 6 et 5 avant même qu'on ne franchisse la ligne spinodale. En remontant avec la ligne q on rencontre 4 et 3, qui doivent être situés plus à droite que pour la ligne q à laquelle se rapporte la fig. 17. En redescendant avec la ligne q, on passe d'abord le point 1, puis 6, plus tard 5 et 4, et enfin, du côté de la vapeur, successivement 3, 1 et 2. Mais parmi tous ces points seuls les points 2 sont stables. Les points 1 et 6 sont métastables. Les autres sont instables. Et si q continue à augmenter on finit par atteindre la ligne q qui doit être considérée comme la plus importante pour les phénomènes de coexistence, notamment celle qui, l'équilibre des 3 phases étant connu, passe par les trois phases coexistantes. On obtient cette coexistence de 3 phases lorsque (fig. 16) la ligne de

MAXWELL pour la combinaison (a, c) est dans le prolongement de celle pour la combinaison (c, e). Cette ligne est en même temps celle de la combinaison (a, e). Alors les points 1 et 2 ou 2 et 1 du côté de la vapeur coïncident. Du côté liquide à gauche il en est ainsi des points 2 et 6 ou 6 et 2, et du côté liquide à droite il en est de même des points 1 et 6 ou 6 et 1. Les points 3, 4 et 5 sont restés; 3 et 4 indiquent un équilibre de coexistence instable et 5 est métastable. Dans ce cas d'équilibre de trois phases la deuxième composante est représentée dans une plus large mesure dans la vapeur que dans les deux liquides, ainsi qu'on le déduit de la circonstance qui a conduit à cette figure, notamment que la valeur de b est plus grande et celle de T_k plus basse pour la deuxième composante que pour la première. Dans la fig. 3 de Cont. II (p. 11) j'ai dessiné dans ce cas l'allure de la pression pour la binodale vapeur-liquide.

En continuant à élever l'ordre de q on doit trouver que la courbe p, qui pour les valeurs de q considérées en dernier lieu s'écarte absolument de l'allure ordinaire d'une isotherme, revient sans discontinuité à cette forme simple. C'est ainsi qu'il n'y a plus 5 branches lorsque la ligne q passe par P_1. Alors la pression diminue le long des branches c, d et e à mesure que le volume augmente. Seulement il y a alors sur cette branche descendante un point où $\left(\frac{dp}{dv}\right)_q = 0$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_q = 0$. Mais pour une valeur de q plus haute encore cette particularité là aussi a disparu et nous nous rapprochons de la forme habituelle d'une isotherme. Et avant cela, notamment pour la ligne q qui touche supérieurement le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, le retour de la branche instable d vers les grands volumes disparaissait [1]).

Si nous élevons la température jusqu'à T_{k_2}, il se présente en $x = 1$, $v = (v_k)_2$ un nouveau point de plissement P_2. A mesure que la température s'élève davantage les caractères des deux points de plissement

[1]) A proprement parler la transformation que subit la ligne p à mesure que la valeur de q s'élève ne consiste pas à s'éloigner et à se rapprocher ensuite de nouveau de la forme d'une isotherme. On doit plutôt la considérer comme un développement progressif, qui se fait toujours dans le même sens. A la dernière ligne q correspond encore une pression infiniment grande le long de $v = b$. Mais cette portion n'est pas nécessaire pour la description de la ligne binodale, du moins s'il y a un point de plissement P_1.

réalisables P_1 et P_3 se rapprochent l'un de l'autre. Dans la fig. 17 la binodale fermée appartient à P_1. A une certaine température, que j'ai appelée température de transition [1]), cette binodale fermée passe à P_3. A cette température de transformation les couples de points β et γ de la ligne spinodale de la fig. 17 sont confondus, et alors deux branches de la ligne binodale sont tangentes l'une à l'autre, et pour ces deux branches la valeur de $\frac{d^2v}{dx^2}$ est la même. Mais pour de plus amples détails je renvoie à la communication déjà souvent citée. On doit toutefois songer que dans le cas traité ici $T_{k_2} < T_{k_1}$, tandis que dans la figure que j'ai donnée antérieurement pour cette transformation j'ai supposé le contraire. Faisant attention aux propriétés de la ligne binodale, on peut alors parler d'un pli principal et d'un pli latéral. A une valeur bien plus élevée de T, les points P_3 et P_2 coïncident, et la ligne binodale a repris sa forme simple, normale.

En déterminant la ligne binodale, nous avons supposé jusqu'ici que la deuxième composante, celle qui avait la plus petite valeur de b, présentait aussi la température critique la plus basse, c. à d. que nous avons posé $(T_k)_2 < (T_k)_1$. Dans le cas contraire, où $(T_k)_2 > (T_k)_1$, il se présente quelques nouvelles complications, que nous allons examiner rapidement. Nous choisissons donc une bande du diagramme général des lignes p située vers la droite et où existe la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$, et considérons la fig. 14 (p. 87), où les points indiqués par 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sont des points de la ligne spinodale. Si nous avions dessiné dans cette figure la ligne spinodale elle-même, nous verrions que du côté de la vapeur elle a une allure ordinaire, et reste toujours à des volumes plus grands que ceux de la ligne $\left(\frac{dp}{dv}\right)_x = 0$. Mais du côté du liquide l'allure normale de la ligne spinodale est considérablement modifiée par la présence du lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A gauche elle commence au point $\frac{dp}{dv} = 0$ de la première composante et se dirige vers les petits volumes, jusqu'à ce que la présence de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ la repousse vers les volumes très petits et accroît anormalement la distance entre la ligne spinodale et la ligne

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 287, 1908.

$\frac{dp}{dv}=0$. Aux points où $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv}=0$ s'entrecoupent, la ligne spinodale touche la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$. Il y a deux points de plissement, savoir le point de plissement réalisable dans la région des très petits volumes et le point de plissement caché dans le voisinage des points 2 et 3. Dans ce cas ce point de plissement caché est situé du côté gauche, conformément à l'allure des lignes q. Dans la fig. 17 ce point de plissement caché est situé du côté droit, et dans la région où $\frac{dp}{dv}$ est positif l'allure des lignes q est telle, qu'il y a une ligne q qui touche la courbe

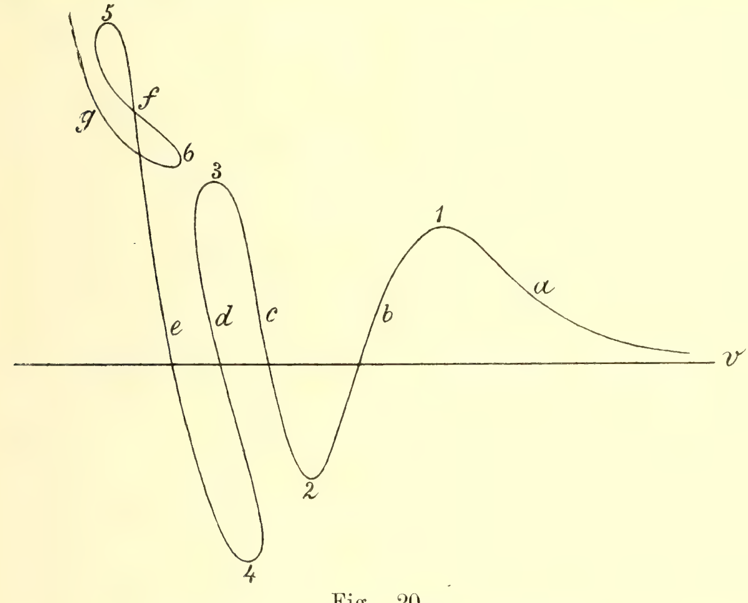


Fig. 20.

spinodale au point de plissement caché. Dans la fig. 17 les lignes q tournent dans cette région leur concavité vers la première composante. Dans le cas dont nous allons nous occuper elles tournent leur convexité vers la première composante, et le point de plissement caché doit donc être situé de l'autre côté, comme étant le point où une ligne q touche la ligne spinodale dans la région d'instabilité. La ligne q tracée coupe la ligne spinodale en 6 points, et la ligne qui représente p comme fonction de v, le long de cette ligne q, doit présenter 3 maxima et 3 minima; un maximum aux points 1, 3, 5 et un minimum aux points 2, 4, 6.

Cette ligne p est représentée dans la fig. 20, et les diverses branches en sont représentées par les lettres a à g. Les branches d et f traversent la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, et ont par conséquent deux points où $\frac{dp}{dv} = \infty$. La complication que la ligne p présente dans ce cas, si on la compare à la ligne p de la fig. 16, consiste uniquement en ceci, que la branche e, qui allait directement vers l'infini en se dirigeant toujours vers des volumes plus petits, atteint maintenant un maximum au point 5 et revient vers des volumes plus grands dès que la ligne q pénètre

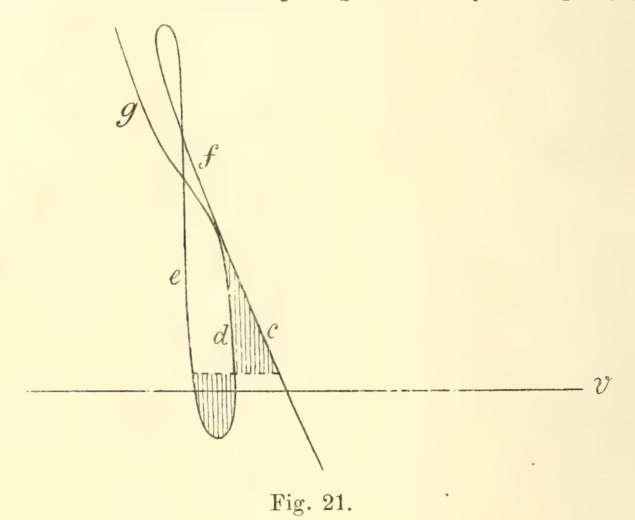


Fig. 21.

dans la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif. Au point 6 elle atteint le valeur minima de p, mais cette valeur est encore plus grande que la valeur maxima de la pression au point 3. Si la valeur de q s'abaisse, les points 6 et 3 se rapprochent l'un de l'autre, et ils se confondent pour la ligne q bouclée, qui traverse le point d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$. Les branches c et d s'entrecoupent alors sous un angle aigu, de même que les branches f et g. Si la valeur de q s'abaisse davantage, la ligne q se divise en deux portions séparées et il en est de même de la ligne p; alors la branche g est le prolongement de c, et la branche d est continuée par f. La figure 21 rend l'allure de p comme fonction de v pour une pareille ligne q scindée; la branche résultant de la fusion de c et g

coupe alors celle qui résulte de la fusion de d et f, ainsi que la branche e.

En appliquant la règle de MAXWELL, pour trouver la ligne binodale, on se heurte à quelques difficultés, dont je vais parler. Déjà dans le cas où la ligne p a l'allure représentée par les branches e, f et g de la fig. 20, c. à d. quand la branche moyenne coupe les extrêmes, on doit bien faire attention aux signes des aires, lorsqu'on applique la règle pour le tracé de la ligne de MAXWELL. Si l'on trace la droite plus bas que le point d'intersection de e et f, l'aire au-dessous de cette ligne, qui doit être égale à l'aire située au-dessus, se compose évidemment de tout ce qui est compris entre g et f, au-dessous de la ligne. Mais l'aire au-dessus de la ligne, qui se compose de deux parties, savoir l'aire de la boucle, et la partie comprise entre la boucle et la droite, ne peut pas être considérée comme la somme de ces deux parties. A cause de la rétrocession de la branche f, cette dernière partie doit être prise avec le signe moins. Je crois que cela est assez clair sans que j'en donne la démonstration tout au long. Mais, lorsque la ligne q s'est séparée en deux portions distinctes, et que la ligne p a l'allure représentée dans la fig. 21, il se présente une autre difficulté qui exige un examen un peu plus attentif. La fusion des branches c et g donne naissance à une courbe qui coupe il est vrai en deux points la courbe bouclée formée par les branches d, e et f, mais chacun de ces points d'intersection doit être considéré comme composé de deux points tout à fait distincts. Chacun de ces points représente en effet des phases tout à fait différentes, suivant qu'on les considère comme appartenant à c, g ou à d, e, f. De sorte qu'en traçant la droite de MAXWELL on ne peut pas opérer comme si le point d'intersection de c et d ou de e et g représentait une seule et même phase, et si l'on trace la droite comme dans la fig. 21, où les deux aires hachurées sont égales, les points extrêmes de la droite ne sont pas des points de la ligne binodale. Pour voir comment il faut tracer la droite dans de pareils cas, nous retournerons à l'équation générale:

$$dM_1 \mu_1 = vdp - xdq.$$

Pour passer d'un des points à celui avec lequel il coexiste nous ne pouvons plus suivre une même ligne q, mais nous devrons suivre en partie une route qui joint les deux branches séparées de la ligne q; et comme telle nous pouvons choisir l'isobare du point commun aux branches c, g et d, f. Nous obtenons alors l'équation:

$$(M_1\mu_1)_c - (M_1\mu_1)_e = \int_e^c vdp - \int_e^c xdq,$$

où nous devons prendre dans $\int vdp$ la valeur de v qui correspond à la valeur choisie de q, et dans $\int xdq$ la valeur de x qui appartient à la ligne p passant par le point d'intersection. Si nous représentons par v_s le volume au point d'intersection et par x_2 et x_1 les valeurs de x où l'isobare du point d'intersection coupe les deux branches de la ligne q, l'équation précédente devient:

$$(M_1\mu_1)_c - (M_1\mu_1)_e = \left[p(v_c - v_e) - \int_e^c pdv\right] - \left[q(x_2 - x_1) - \int_1^2 qdx\right].$$

Or, pour que $(M_1\mu_1)_c$ soit égal à $(M_1\mu_1)_e$, il ne faut pas que $p(v_c - v_e) - \int_e^c pdv$ soit nul, mais égal à $q(x_2 - x_1) - \int_1^2 qdx$. Pour la ligne q bouclée la longueur de l'isobare le long de laquelle on doit prendre $\int xdq$ est nulle, et les valeurs de x_2 et x_1 se confondent. Pour une ligne q d'ordre inférieur x_2 et x_1 sont différents. Dans l'équation précédente nous supposons que nous partions de la branche e et que nous suivions un chemin nécessaire pour atteindre la branche c. Le point d'où nous partons est situé sur la portion fermée de la ligne q et dans la région stable. Nous suivons à volonté la branche inférieure de cette portion fermée ou la supérieure; cela dépend du système de phases coexistantes que nous voulons déterminer. Mettons que nous suivions la voie inférieure; nous arrivons alors sur la branche d, et nous rencontrons le point d'intersection de l'isobare que nous devons suivre pour rencontrer l'autre branche de la ligne q en un point qui a le même volume v_s. Comme cette isobare doit traverser la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = \infty$, où le volume est maximum, l'égalité des volumes v_s est possible [1]), mais les valeurs

[1]) La même remarque s'applique à tous les points qui sont des points d'intersection de branches différentes de la ligne p dans les figg. 20 et 21. En un pareil point d'intersection p et v sont égaux, et cela n'est possible que si les phases représentées par un pareil point d'intersection sont situées de part et d'autre de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$.

de x, que nous avons appelées x_2 et x_1, sont différentes, notamment $x_2 < x_1$. En x_1 la valeur de q est celle que nous avons choisie et pour x_2 la valeur de q est encore la même. Mais cette valeur varie en route. Or:

$$\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dxdv}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$$

ou bien

$$\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^2\psi}{dv^2} - \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dv^2}}.$$

Comme $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ (voir fig. 14) est positif, $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p$ est positif en dehors de la ligne spinodale et négatif à l'intérieur. Le long de la ligne p la valeur de q augmente donc, si nous partons de petites valeurs de x; elle atteint un maximum sur la ligne spinodale, décroît ensuite, passe par un minimum sur la ligne spinodale et augmente enfin, comme le représente la fig. 22 (p. 226).

Il faut:

$$p\,(v_c - v_e) - \int_e^c p\,dv = -\left\{q\,(x_1 - x_2) - \int_2^1 q\,dx\right\}$$

ou

$$\int_e^c p\,dv - p\,(v_c - v_e) = -\left\{\int_2^1 q\,dx - q\,(x_1 - x_2)\right\}.$$

Pour la ligne q bouclée x_1 et x_2 se confondent, et pour une ligne q dont l'ordre est un peu plus bas $\int_2^1 q\,dx$ est plus grand que $q\,(x_1 - x_2)$. D'ailleurs, comme x_1 est toujours à gauche de la valeur de x pour laquelle q est minimum, on a toujours $\int_2^1 q\,dx > q\,(x_1 - x_2)$. Il s'ensuit que pour le système inférieur de phases coexistantes de la fig. 21 la ligne droite devrait être tracée de telle manière que l'aire de la partie hachurée au-dessus de la droite, augmentée de la partie hachurée de la fig. 22, fût égale à la partie hachurée de la fig. 21, située au-dessous de la droite. Pour cette ligne q, la pression de coexistence du système

inférieur est donc plus grand qu'il ne résulterait de l'application de la règle, si le point d'intersection de c, g et d, f était un point identique, c. à d. représentait une seule phase. Mais nous n'irons pas plus loin dans cette direction. Puisque nous sommes forcés de considérer la grandeur $\int x dq$, nous pouvons nous en servir pour trouver d'une façon plus simple les phases coexistantes aux volumes liquides. En effet, ces volumes sont situés sur une ligne p que l'on peut suivre sans interruption, en passant d'un point à l'autre du système de phases coexistantes. Or, si l'on se déplace le long d'une ligne p on a $dM_1 \mu_1 = - x dq$, donc

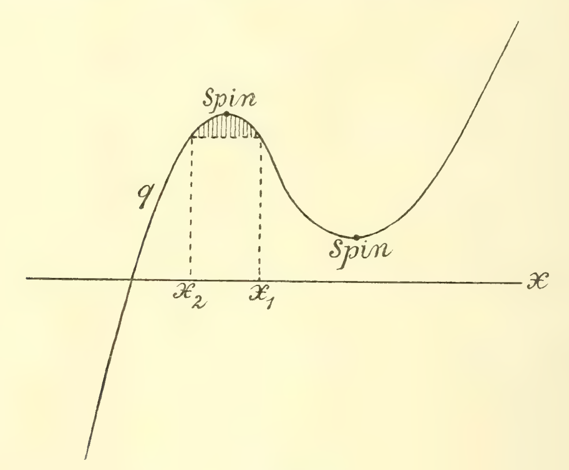


Fig. 22.

$(M_1 \mu_1)_2 - (M_1 \mu_1)_1 = - \int_1^2 x\, dq$. Il suffit donc de chercher, sur la ligne p choisie, deux points qui satisfont à la condition $- \int_1^2 x dq = 0$, ou

$$q\,(x_2 - x_1) = \int_1^2 q\, dx.$$

Nous avons alors à effectuer sur la ligne q la même construction que celle que nous avons effectuée ci-dessus sur la ligne p, c. à d. que pour la ligne p en question nous avons à tracer la ligne exprimant q en fonction de x, comme le représente la fig. 22, et à tracer dans cette figure une droite telle que son ordonnée soit la moyenne des ordonnées de la

courbe q. Si nous n'avons pas pris dès le commencement, pour déterminer les phases coexistantes, cette voie qui consiste à déterminer les valeurs de x_2 et x_1 correspondant à une valeur déterminée de p, c'est parce qu'il n'est possible d'appliquer cette méthode, sans faire usage d'un terme de correction, que si la ligne p tout entière s'étend sans interruption entre les deux phases coexistantes dans le diagramme v, x; or, dans le cas d'équilibre entre la vapeur et le liquide cette condition n'est généralement pas remplie, et il ne se présente que rarement que la ligne q se scinde en deux branches, de sorte qu'en général on peut dire que pour déterminer l'équilibre de coexistence on peut suivre la première voie. Cela n'empêche pas pourtant qu'en certains cas il est préférable de faire la détermination au moyen des propriétés des valeurs de q qu'on obtient en suivant une ligne p. Si nous le faisons dans le cas en question pour déterminer la coexistence d'une phase liquide avec une deuxième phase liquide, nous devons chaque fois prendre une autre ligne p, et pour toutes ces lignes p l'allure de q en fonction de x est telle que le représente la fig. 22; vu la forme simple d'une pareille ligne q, il ne peut être question que d'une seule droite telle que $q_c(x_2 - x_1) = \int_2^1 q dx$. La ligne binodale pour la coexistence d'un liquide avec un liquide a donc une allure bien simple et reste dans le domaine stable.

C'est ce que l'on pouvait déjà déduire de la figure p (fig. 20), où les branches f et g doivent être situées plus haut que les branches c et d, et ne sauraient donc jamais entrer en combinaison pour l'application de la règle de coexistence; mais il n'en est ainsi que pour les lignes q d'ordre plus élevé que la ligne q bouclée; par contre, la règle pour trouver les conditions de coexistence au moyen des valeurs de q, en suivant une ligne p, s'applique à toutes les valeurs de p sans exception. Figurons-nous le cas où cette partie du pli s'est complètement détachée du pli transversal comme pli longitudinal, et présente les deux points de plissement réalisables; on peut alors tracer une ligne p supérieure et une ligne inférieure, suivant lesquelles se sont confondus le maximum et le minimum de la ligne q, et qui fournissent aux points de coïncidence les valeurs de x pour les deux points de plissement.

Nous avons eu déjà plus d'une fois l'occasion d'insister sur la réciprocité de $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et de q et p ou $\frac{d\psi}{dx}$ et $\frac{d\psi}{dv}$. Faisons-le encore dans

le cas en question. Les lieux $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$ s'entrecoupent en deux points, et nous avons vu qu'il y a des portions isolées des lignes q, de sorte qu'il n'est pas toujours possible de passer continûment d'une partie à une autre d'une même ligne q. Pour déterminer les phases coexistantes, il est alors recommandable de ne pas suivre une pareille ligne q, mais de prendre une ligne p et d'employer la valeur correspondante de q. Nous avons le cas réciproque dans l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv\,dx} = 0$; dans ce cas les lignes p ont l'allure de la tranche

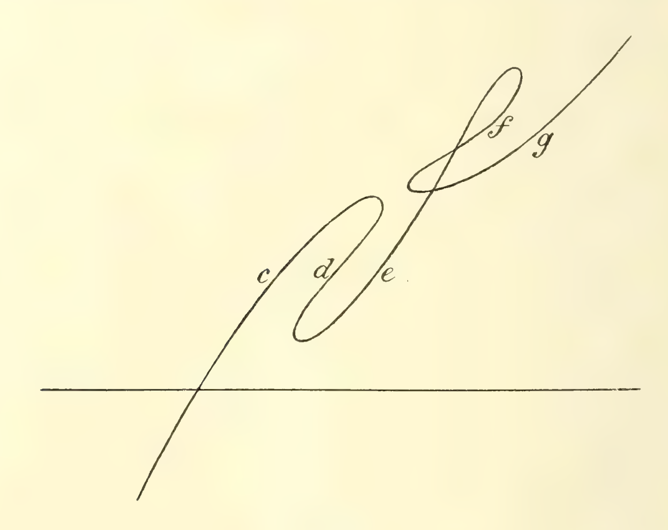


Fig. 23.

moyenne de la figure p générale. Il y a alors des lignes p, notamment celles d'ordre supérieur à la ligne p bouclée, qui se sont scindées en deux portions séparées; si dans ce cas nous suivions une ligne p, pour trouver les phases coexistantes au moyen des valeurs de q, nous rencontrerions les mêmes difficultés que nous avons rencontrées en suivant la ligne q. Si l'on représente alors la valeur de q pour une ligne p d'ordre inférieur à la ligne p bouclée, il résulte de $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \frac{\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d^2\psi}{dv^2} - \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2}{\frac{d^2\psi}{dv^2}}$,

— en tenant compte de ce qu'une pareille ligne p passe 4 fois par la ligne

spinodale, en quel cas $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = 0$, et aussi 4 fois par la ligne $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, en quel cas $\left(\frac{dq}{dx}\right)_p = \infty$ —, que l'allure de q est telle que le représente la fig. 23, où les 1ère, 3e et 5e branches sont situées dans la région stable, les 2e et 4e branches dans la région instable. Ce n'est que pour la ligne p bouclée que le second minimum coïncide avec le premier maximum, mais pour les lignes p d'ordre moins élevé il est placé plus haut, comme dans la figure. L'allure de q comme fonction de x est identiquement la même que celle de p comme fonction de v dans la fig. 20. Il faut toutefois retourner l'une des figures droite gauche pour la superposer à l'autre, ce qui tient à cette circonstance que $q = \frac{d\psi}{dx}$ et $p = -\frac{d\psi}{dv}$. La combinaison c, d et e fournit une paire de phases coexistantes, et la combinaison e, f et g une deuxième paire. Il n'y a pas d'autres combinaisons possibles; et nous aurions le droit de conclure que la ligne binodale a une allure simple et reste limitée à la région stable. Mais cette conclusion ne s'appliquerait avec certitude que pour les pressions qui ne sont pas plus élevées que celle de la ligne p bouclée, alors qu'il y a des phases coexistantes sous une pression plus grande. Dans ce cas il est certainement préférable de suivre une ligne q et de construire p comme fonction de v, une préférence que nous avons déjà exprimée ci-dessus pour d'autres raisons. Nous savons qu'il existe alors pour les phases coexistantes une pression supérieure, qui correspond à $x_1 = x_2$; cela n'est possible que si la ligne q choisie passe par la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, car ce n'est que sous cette condition qu'il en est ainsi pour des valeurs de x comprises entre certaines limites. De la même circonstance dans le cas réciproque, nous concluons que dans le cas considéré, où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est coupé par $\frac{dp}{dx} = 0$, il y a un minimum de q pour les phases coexistantes, notamment pour $v_2 = v_1$. Alors la ligne qui joint ces deux phases est parallèle à l'axe des x, tout comme elle est parallèle à l'axe v dans le cas réciproque. Et ceci à son tour n'est possible que si les phases coexistantes sont situées de part et d'autre de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$; l'isobare qui passe par les deux points de coexistence

ne peut en effet présenter deux valeurs égales de v que s'il y a entre ces points un maximum et un minimum du volume. L'égalité de v_1 et v_2 pour une valeur minima de q, à laquelle nous avons conclue en vertu du principe de réciprocité, résulte de l'équation bien simple qui s'applique à deux points successifs d'une binodale, savoir:

$$(v_2 - v_1)\, dp = (x_2 - x_1)\, dq.$$

Pour une paire de phases coexistantes $M_1 \mu_1$ a la même valeur, et pour une paire suivante le $dM_1 \mu_1$ est aussi le même; et de $dM_1 \mu_1 = v_1 dp - x_1 dq = v_2 dp - x_2 dq$ se déduit l'équation précédente. Si $x_2 - x_1 = 0$ tandis que $v_2 - v_1$ est différent de zéro, il faut que dp soit nul; de même $dq = 0$ exige l'égalité de v_2 et v_1 si dp n'est pas nul. Nous pouvons aussi déduire de cette équation comment les lignes nodales sont placées de part et d'autre de la ligne nodale particulière pour laquelle $x_2 = x_1$ ou bien $v_2 = v_1$, c. à d. de quel côté elles s'étalent en éventail. Prenons d'abord le cas $x_2 = x_1$, où il y a donc un maximum de pression sur la binodale vapeur-liquide. A gauche de cette ligne nodale le signe de $v_2 - v_1$ est positif du côté de la vapeur, et dp est négatif si nous ne nous bornons pas à des valeurs de dp infiniment petites. Il faut donc aussi que $(x_2 - x_1)\, dq$ soit négatif, et comme dq est négatif $x_2 - x_1$ doit être positif. A la droite de cette ligne nodale, $v_2 - v_1$ et dp ont le même signe que dans le cas précédent, mais, comme dq est maintenant positif, $x_2 - x_1$ est négatif. Les lignes nodales convergent donc du côté de la vapeur. On aurait tout juste le contraire si la pression était un minimum pour $x_2 = x_1$, car alors dp est positif. Prenons maintenant le cas $v_2 = v_1$, c. à d. celui où il y a une valeur minima de q sur la binodale liquide-liquide. Si nous choisissons le côté droit, où $x_2 > x_1$ et que nous aillions vers le haut, c. à d. si nous prenons dp positif, dq sera positif parce que q était minimum. Le second membre est positif et nous trouvons donc que $v_2 - v_1$ est positif, tandis que pour dp négatif la valeur de $v_2 - v_1$ serait négative. Les lignes nodales convergent donc vers la droite, et nous pouvons considérer la droite nodale pour laquelle $v_2 = v_1$ comme axe d'un pareil faisceau convergent. Ces considérations nous apprennent en même temps où seront situés les points de plissement. Comme la tangente à la binodale au point de plissement peut être considérée comme la direction limite des lignes nodales, il faut donc qu'au point de plissement supérieur les lignes p et q soient dirigées de telle façon qu'elles s'abaissent vers la

droite, ce qui pouvait d'ailleurs être établi a priori. En effet, chaque ligne q s'abaisse vers la droite si elle est encore au-dessus de $\frac{dp}{dx} = 0$ et ne passe pas par $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais au point de plissement inférieur, c. à d. au point de plissement ayant le plus grand volume, situé au-dessous de la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, il faut, conformément à l'allure des lignes nodales, que la ligne q tangente en ce point de plissement s'abaisse en se dirigeant vers des valeurs plus petites de x. Cette allure des lignes nodales aurait également été confirmée si nous avions fait attention à l'allure des lignes p.

Pour tout ce que nous venons de dire ici, c'est la fig. 14 (p. 87) qui a servi de base; nous avons supposé une intersection de $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais il est également possible, et ce sera même le cas général, que les deux courbes existent sans se couper. Il faut alors distinguer deux cas, celui où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ reste dans la région des volumes plus petits que ceux de $\frac{dp}{dx} = 0$, et celui où ce lieu géométrique occupe la région des volumes plus grands [1]). En dessinant la situation relative des deux courbes on ne doit pas perdre de vue que les points où l'on peut mener à $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ des tangentes parallèles à l'axe v sont placés sur la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, et que le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un volume minimum est situé sur la même ligne. Or, la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ a une allure bien simple. La valeur de $\frac{dv}{dx}$ pour cette ligne est égale à $\frac{db}{dx}\frac{3}{1+2\frac{b}{v}}$. Il s'ensuit que cette ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ ne se compose que d'une seule branche, qui d'un point du 1[er] axe s'étend régulièrement vers la droite, vers des volumes

[1]) Voir pp. 72 et suivantes.

plus grands. Si donc la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, il faut que les deux points où l'on peut tracer à $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ des tangentes parallèles à l'axe des v, et le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un volume minimum, soient placés de telle façon que le dernier point soit situé entre les deux premiers. Si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est limitée à des volumes plus petits que $\frac{dp}{dx} = 0$, il faut aussi que les x de cette courbe soient plus petits que

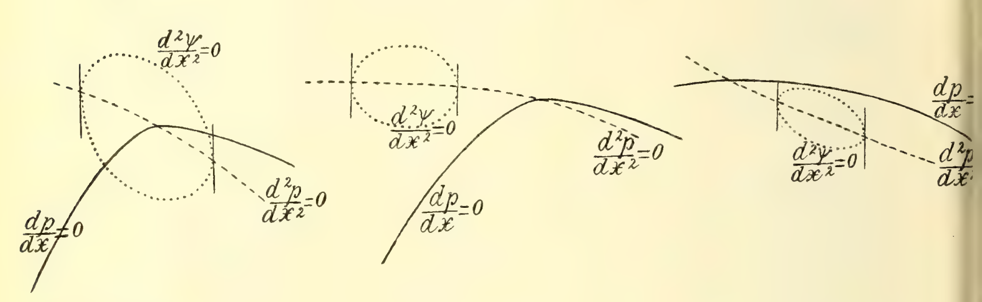


Fig. 24a. Fig. 24b. Fig. 24c.

celui du point ou $\frac{dp}{dx} = 0$ atteint son volume minimum, et inversement; c'est ce que représentent les figures 24a, 24b et 24c; mais dans les figures schématiques précédentes, qui ont été dessinées pour rendre d'autres particularités, ces circonstances n'ont pas toujours été exactement rendues.

Après ces remarques, nous pouvons examiner plus en détail ce qui arrive si les courbes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ s'entrecoupent et que l'on élève la température. A mesure que T s'élève, le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se concentre vers le point où il doit disparaître. De même la courbe $\frac{dp}{dx} = 0$ se rétrécit. Or, si le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit disparaître correspond à un volume plus petit que ceux de $\frac{dp}{dv} = 0$, il faut qu'au cours du

rétrécissement de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ le point de droite où cette courbe est parallèle à l'axe des v passe par le minimum de volume de $\frac{dp}{dx} = 0$. A ce moment il y a encore intersection, mais plus tard les courbes se touchent, après quoi elles se séparent. Au-dessus de la température où les deux courbes se touchent, la complication dans l'allure des lignes q a disparu, en ce sens qu'il n'y a plus des lignes q séparées en deux portions; il y a alors un groupe de lignes q présentant un maximum et un minimum de volume, conformément à la fig. 3 (p. 38), et présentant aussi un maximum de x lorsque plus tard elles coupent $\frac{dp}{dv} = 0$. Mais si le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit disparaître correspond à un volume plus grand que $\frac{dp}{dx} = 0$, l'élévation de T fait que le point de gauche où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est parallèle à l'axe des v passe par le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un volume minimum. Alors il y a encore intersection, mais pour une température plus élevée il y aura contact et puis séparation, et les lignes q auront l'allure de la fig. 5 (p. 43). Il peut donc y avoir deux espèces de contact des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx\,dv} = 0$; c'est ce qu'on peut déduire déjà de la condition de contact. Il résulte notamment de l'égalité de $\frac{dv}{dx}$ pour les deux courbes que

$$-\frac{d^3\psi}{dx^3}\,\frac{d^2p}{dx\,dv} = \left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)^2.$$

Et comme en tous les points de $\frac{dp}{dx} = 0$ la valeur de $\frac{d^2p}{dx\,dv}$ est négative, il faut qu'au point de contact $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ soit positif. Cela veut dire que pour la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ le point de contact doit être situé à droite de la ligne qui joint les volumes maximum et minimum. Cette condition ne peut être remplie que pour les deux genres de contact que nous avons décrits. Si c'est le contact décrit en premier lieu qui se produit,

il faut que le volume minimum de $\frac{dp}{dx}=0$ soit situé à droite du point de contact. Dans le deuxième cas de contact ce point doit être situé à gauche, ou même il peut manquer dans la figure, et dans ce cas $\frac{dv}{dx}$ est positif en tous les points de la ligne $\frac{dp}{dx}=0$.

Il résulte de tout ceci que si la ligne spinodale enferme complètement la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et que toute cette figure fermée reste limitée à des volumes plus petits que ceux de $\frac{dp}{dx}=0$, il y a bien encore deux points de plissement réalisables sur cette ligne spinodale, mais dans tout ce pli longitudinal les lignes nodales ont la disposition qu'elles avaient dans la moitié supérieure du pli longitudinal considéré ci-dessus, — de sorte qu'aux deux points de plissement les lignes p et q tangentes descendent vers la droite. Pour tout ce pli longitudinal on a donc $v_2 > v_1$, si v_2 représente le point de coexistence situé à droite. Mais si $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ reste confiné à des volumes plus grands que $\frac{dp}{dx}=0$, les lignes nodales sont placées de telle façon que $v_2 < v_1$, et la situation du point de plissement est telle que, pour les lignes q et p qui passent par le point de plissement, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ sont négatifs. Je parle ici du point de plissement, parce que je crois pouvoir prouver qu'alors il ne saurait être question de deux points de plissement réalisables, donc pas davantage d'un pli longitudinal détaché. En effet, lorsqu'une ligne spinodale se sépare en deux, au point de séparation on n'a pas seulement $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p=\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$, mais aussi $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p=\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q=0$. A vrai dire j'ai déjà traité ce point (p. 88), mais vu la grande importance de cette question il n'est peut être pas superflu d'entrer dans quelques explications.

Figurons-nous d'abord un mélange représenté par une tranche de droite de la figure générale, et si fort à droite que le point où $\frac{dp}{dx}=0$ a son volume minimum n'existe plus, ou correspond à une très petite valeur de x. Alors le point où $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ disparaît pour $T=T_g$ corres-

pond à un volume plus petit que celui de $\frac{dp}{dx} = 0$, puisqu'il doit être situé sur la courbe $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$; et si la courbe $\frac{dp}{dx} = 0$ existe encore à des températures plus basses que T_g, les points où cette courbe coupe $\frac{dp}{dv} = 0$ sont situés dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est négatif. Supposons maintenant que la température s'élève, et que la ligne spinodale puisse se scinder; alors le point de séparation devra être situé entre les grands volumes de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et les volumes de $\frac{dp}{dv} = 0$, donc aussi dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est négatif. Il s'agit maintenant de savoir s'il peut y avoir dans ce domaine un point d'inflexion des lignes p et des lignes q. D'après ce que j'ai dit de la situation de ces points d'inflexion (p. 47), cela est possible pour les lignes q. Mais d'après ce que j'ai dit de l'allure des points d'inflexion des lignes p (pp. 25 et suiv.), ces lignes ne peuvent pas présenter d'inflexion dans la partie stable de ce domaine.

Prenons maintenant l'autre cas, notamment celui où $\frac{dp}{dx} = 0$ présente un minimum de volume, qui ne correspond pas à une très petite valeur de x. Si la binodale s'est séparée en deux parties, il y a une partie que nous pourrions considérer comme appartenant à $\frac{dp}{dv} = 0$, et une autre qui entoure $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Alors le point de scission est de nouveau situé dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est négatif, du moins si $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe encore $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, mais en une partie du domaine où peuvent se présenter des points d'inflexion des lignes p tout aussi bien que des lignes q. Du point d'intersection des courbes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ partent deux branches le long desquelles $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Une de ces branches traverse la région où $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ est négatif, et elle quitte cette région au point où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ présente un maximum de volume. La deuxième branche s'étend à droite

de la ligne q bouclée, vers des volumes plus grands. Mais il y a aussi un lieu géométrique où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, qui s'étend à droite de $\frac{dp}{dx} = 0$ et passe par les deux points suivants: 1° le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ a un minimum de volume, et 2° le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ coupe la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$. Si la ligne spinodale se divise alors, elle devra le faire au point d'intersection du lieu géométrique $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ avec la branche nommée en second lieu, où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$. Si ce cas de division se présente, le pli longitudinal qui s'est détaché du pli transversal est coupé par la ligne $\frac{dp}{dx} = 0$, et il a les deux points de plissement dont nous avons parlé plus haut.

Mais, bien qu'en admettant ce mode de division nous ne rencontrions aucune contradiction, il y a néanmoins une circonstance qui me fait douter s'il se présente généralement, ou même souvent. Si l'on marque le point d'intersection des lieux géométriques $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$, on trouve un point à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, alors qu'après la séparation du pli on s'attendrait plutôt à trouver le point de plissement avec la plus grand volume à la droite de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, d'après l'allure des lignes nodales. Mais le pli peut se détacher d'une autre manière encore. Le détachement peut se produire en un point à gauche de $\frac{dp}{dx} = 0$. Alors la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, qui doit disparaître en un point de $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, doit déjà s'être rétrécie au point qu'elle est entièrement située dans le domaine où $\frac{dp}{dx}$ est positif. Or, nous avons déjà fait remarquer que ce domaine aussi est traversé par une branche où $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, et pour la ligne bouclée où $\frac{d^2v}{dx^2} = 0$ (p. 47) nous aurons une figure fermée, qui s'est

détachée de la branche à gauche de $\frac{dp}{dx} = 0$, parce que le nœud de la boucle, le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, n'existe plus. Alors nous avons bien de nouveau un pli longitudinal détaché, mais qui n'est pas coupé par $\frac{dp}{dx} = 0$, et présente deux points de plissement, où pour les lignes

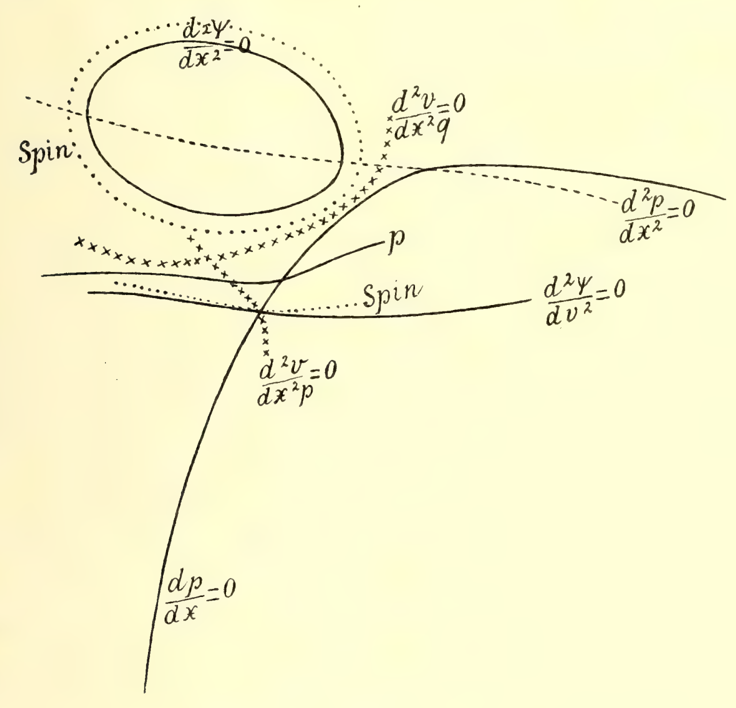


Fig. 25.

p et q tangentes $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ et $\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$ sont positifs, conformément à la direction des lignes nodales. La fig. 25 représente pour ce cas-là les circonstances après séparation. On voit d'abord dans la figure les lignes $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$; puis la ligne $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$, qui passe par le point où $\frac{dp}{dx} = 0$ présente son minimum de volume. A gauche de $\frac{dp}{dx} = 0$, et dans une région où les volumes sont plus petits, j'ai encore figur

$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Là où cette courbe coupe $\frac{d^2p}{dx^2} = 0$ elle a une tangente parallèle à l'axe des v. La ligne spinodale s'est scindée en deux et, pour rendre la figure bien claire, j'ai tracé les deux portions à assez grande distance l'une de l'autre Une des deux portions enveloppe le lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et l'autre partie touche la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$ au point où cette courbe est coupée par $\frac{dp}{dx} = 0$. J'ai tracé aussi une ligne p avec deux points d'inflexion. Le point d'inflexion situé à droite est sans importance dans le cas qui nous occupe. Enfin j'ai dessiné encore la partie séparée du lieu géométrique des points d'inflexion des lignes q. Dans cette figure aussi on peut s'attendre à trouver le point d'intersection des courbes $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q = 0$ à la gauche de la portion détachée de la spinodale. Mais dans ce cas on a $v_2 > v_1$ pour toutes les lignes nodales du pli longitudinal, et le deuxième point de plissement doit être cherché dans la partie de gauche de la figure. Je pense que ces deux possibilités dans la façon dont une portion de la spinodale se détache sont en relation avec l'existence de deux séries de valeurs de x_g, pour lesquelles $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans la région où $\frac{dp}{dx}$ est positif (p. 72), soit pour des grandeurs très différentes des molécules des composantes, soit pour des grandeurs peu différentes. Dans ce dernier cas les points le plus haut et le plus bas de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ correspondent presque à la même valeur de x. Mais c'est là une des nombreuses particularités qui doivent être soumises à un examen plus approfondi.

Surtout ce dernier mode de scission de la ligne spinodale se présente fort loin à gauche du point où $\frac{dp}{dx} = 0$ présente son minimum de volume, donc à une valeur de x_1 qui ne diffère pas considérablement de celle pour laquelle il y a un maximum de pression sur la binodale de la vapeur et où $x_2 = x_1$; et ceci me conduit à penser que l'on doit chercher ce détachement d'un pli longitudinal dans des mélanges à minimum de pression et à molécules de grandeurs très différentes; mais cette supposition aussi doit être précisée par un examen plus attentif.

Enfin, pour caractériser complètement l'allure de la ligne spinodale

avant et après la scission, je dirai encore ce qui suit. Avant la scission on doit se figurer que les lignes $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ s'entrecoupent comme dans la fig. 8 (p. 55), la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ étant toutefois déplacée vers des volumes plus petits. Cette figure s'applique bien à une bande de gauche de la figure p générale, mais elle ne serait pas fortement modifiée dans ses traits essentiels si nous y introduisions la ligne $\frac{dp}{dx}=0$, placée à gauche de telle façon qu'elle ne coupe plus le lieu

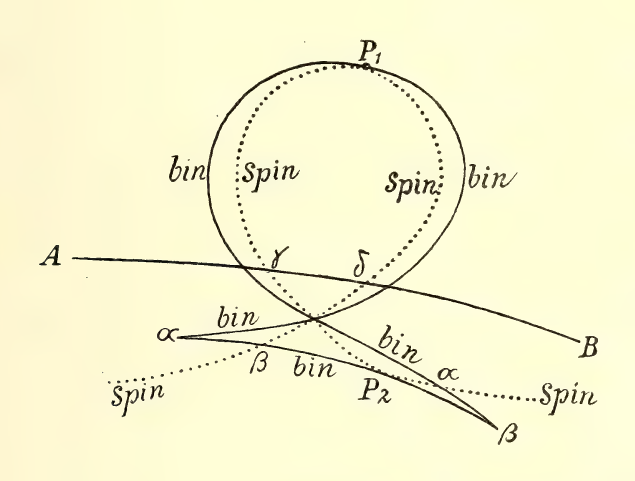


Fig. 26.

$\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$. En effet, une bande de gauche élargie vers la droite doit se confondre avec une bande de droite élargie vers la gauche. Si $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ s'entrecoupent, il y a un pli complexe dont le point de plissement caché est à droite. Si les deux courbes vont en s'écartant l'une de l'autre par élévation de température, parce qu'elles se rétrécissent toutes deux, il ne se produit pas immédiatement une scission dans la ligne spinodale. Pour que cette scission se produise, il faut que l'écartement soit assez fort et qu'entre les deux courbes il y ait intersection de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p=0$ et $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q=0$, et il faut qu'on ait atteint

la température pour laquelle le point d'intersection est placé sur la ligne spinodale. Il y a alors coïncidence d'un point de gauche de la ligne spinodale avec un point de droite, mais cette coïncidence n'a pas lieu au point de plissement caché. On peut aussi consulter à ce propos la fig. 17 (p. 212). Il existe alors 4 points de plissement, savoir P_1, P_2 et le point de plissement double au point de séparation de la ligne spinodale. L'allure de la ligne binodale du côté du liquide est représentée par la fig. 26.

Du côté du liquide la ligne binodale des équilibres entre vapeur et liquide coupe encore la ligne spinodale en deux points. Par conséquent il n'y a encore rien à constater expérimentalement de ce détachement du pli longitudinal. Ce n'est qu'à une température plus élevée que la ligne binodale détachée passe par la binodale AB en son point de plissement nouvellement acquis, et à une température plus élevée encore la binodale est complètement scindée en deux branches séparées.

La ligne de plissement.

Nous entendrons par ligne de plissement la suite ininterrompue de points où le mélange est dans l'état de plissement. Figurons-nous les points de la surface de saturation déterminés par les coordonnées T, p, x; la ligne de plissement est une courbe sur cette surface et ses projections sur les plans coordonnés sont de la forme $p = f_1(T)$, $p = f_2(x)$, et $x = f_3(T)$. Si la surface de saturation était donnée par les coordonnées T, v et x, les projections de la courbe de plissement seraient de la forme $v = f_4(T)$, $v = f_5(x)$ et $x = f_6(T)$. Les deux surfaces de saturation peuvent être déduites l'une de l'autre à l'aide de la relation $p = \Phi(x, v, T)$. La première surface étant donnée, on obtient la seconde par substitution de p. Mais on pourrait aussi éliminer T, et obtenir une surface de saturation de la forme $F(p, v, x) = 0$, ou encore une autre de la forme $F_1(p, v, T) = 0$. Comme un point de saturation est complètement déterminé du moment qu'on connaît les 4 grandeurs T, x, v et p, et que l'équation d'état exprime une relation entre ces quatre grandeurs, on peut imaginer autant de surfaces de saturation qu'il y a de combinaisons 3 à 3 de 4 grandeurs. Le nombre de projections de la ligne de plissement est alors le nombre de combinaisons 2 à 2. Pour déterminer les directions des projections nous avons besoin

de connaître les grandeurs $\frac{dT}{dx}$, $\frac{dp}{dx}$, $\frac{dv}{dx}$, $\frac{dp}{dT}$, $\frac{dp}{dv}$ et $\frac{dv}{dT}$, qui sont évidemment toutes indépendantes les unes des autres.

La forme la mieux connue de la ligne de plissement est celle qui s'étend du point critique de la première composante du mélange au point critique de la deuxième. Il y a dans ce cas un point d'où la ligne de plissement part et un autre où elle aboutit; mais de pareils points extrêmes sont évidemment situés aux endroits qui doivent être considérés comme les limites naturelles. On trouverait probablement aussi de pareils points terminaux aux volumes limites ($v = b$); mais jamais une ligne de plissement ne saurait commencer ou s'arrêter à des valeurs de v et x arbitrairement choisies. Ainsi, dans le cas où il y a un minimum ou un maximum de T_k, la forme bien connue de la ligne de plissement pourra apparaître en un certain point, à une certaine température, si l'on élève ou si l'on abaisse la température graduellement; mais un pareil point est nécessairement un point de plissement double, et la courbe de plissement elle-même conserve son caractère de série continue de points; ce point de plissement double est alors un point de plissement double homogène. Si l'on trace, dans ces conditions, la ligne de plissement en projection v, x, elle s'étend continûment de la gauche vers la droite, — et tel est encore le cas si la ligne de plissement présente des propriétés plus compliquées, et qu'il y a deux points de plissement hétérogènes, comme je l'ai traité dans ces *Archives*, t. XV, pp. 284 et 483. Et cependant, outre cette ligne de plissement-là il y en a encore une autre. Mais elle ne traverse pas le champ de gauche à droite, de sorte que deux possibilités se présentent: ou bien elle constitue une courbe fermée en projection v, x, ou bien elle commence et aboutit aux limites $v = b$.

Nous allons parler de quelques propriétés des points principaux de cette ligne, en particulier de ses points de plissement doubles. M. Korteweg a montré que ces points sont de deux espèces. Ou bien c'est un double-point où deux points de plissement homogènes surgissent ou coïncident, ou bien ce sont deux points de plissement hétérogènes qui apparaissent ou disparaissent en coïncidant. Bien qu'à un point de vue physique de pareils points de plissement aient des caractères différents, à un point de vue mathématique ils satisfont aux mêmes conditions, et sur la ligne de plissement un pareil double-point hétérogène opère la transition entre une série de points de plissement réali-

sables et une autre série de points de plissement qui ne sont pas réalisables.

Maximum ou minimum de température dans une ligne de plissement.

Supposons qu'à une certaine température T un point de plissement double apparaît ou disparaît sur la surface ψ; à une température un peu plus basse il y alors deux points de plissement. Cela est vrai aussi bien pour un double-point homogène que pour un double-point hétérogène, comme nous les dénommerons brièvement. En un tel point de plissement on a, le long de la courbe de plissement, $\frac{dT}{dx} = 0$ et $\frac{dT}{dv} = 0$. Mais pour un double-point homogène on a en outre $\frac{dT}{dp} = 0$. Cette propriété résulte de l'expression trouvée antérieurement pour $\frac{dp}{dT}$ [1]), parce qu'en un double-point homogène $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$ (voir p. 58). En un double-point hétérogène on n'a pas $\frac{dT}{dp} = 0$, comme il résulte encore de la même valeur de $\frac{dp}{dT}$, car en un pareil point on n'a pas $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = 0$, mais $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$. La circonstance, qu'en un double-point hétérogène $\frac{dT}{dp}$ n'est pas nul, se reconnaît d'ailleurs immédiatement, si l'on songe qu'en un pareil point on a aussi $dp = 0$, de sorte que $\frac{dT}{dp}$ prend une forme indéterminée, dont nous déterminerons tantôt la vraie valeur. Aussi a-t-on en un pareil point double $\frac{dv}{dx} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_p$, ce qui n'est pas le cas pour un double-point homogène.

Pour un double-point homogène, des 6 dérivées dont il peut être question trois sont égales à 0; il en reste donc 3 dont la valeur doit être déterminée, savoir $\frac{dv}{dx}$, $\frac{dv}{dp}$ et $\frac{dp}{dx}$.

---

[1]) Ces *Archives*, 30, 266, 1896.

Or, si nous écrivons:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{dT}{dx}}{\frac{dT}{dv}}$$

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\frac{dT}{dp}}{\frac{dT}{dv}}$$

et

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\frac{dT}{dx}}{\frac{dT}{dp}},$$

les numérateurs et les dénominateurs de ces trois expressions sont nulles. Si nous différentions le numérateur et le dénominateur de la première expression par rapport à x, de la deuxième par rapport à v et de la troisième par rapport à p, nous trouvons:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}\frac{dv}{dx}}$$

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\frac{d^2T}{dp^2}\frac{dp}{dv}}{\frac{d^2T}{dv^2}}$$

et

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}\frac{dx}{dp}}{\frac{d^2T}{dp^2}}$$

ou

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}}, \quad \left(\frac{dv}{dp}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dp^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dp}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{dT^2}{dp^2}}.$$

Il est possible de vérifier ces propriétés en écrivant, pour le voisinage immédiat de la température de plissement minima ou maxima:

$$T = T_1 \pm \alpha (x - x_1)^2 = T_1 \pm \beta (v - v_1)^2 = T_1 \pm \gamma (p - p_1)^2,$$

où le signe $+$ répond à la valeur minima de T et le signe — à la valeur maxima.

Il s'ensuit

$$\alpha (x - x_1)^2 = \beta (v - v_1)^2 = \gamma (p - p_1)^2,$$

ou

$$\pm (x - x_1) \sqrt{\alpha} = \pm (v - v_1) \sqrt{\beta} = \pm (p - p_1) \sqrt{\gamma},$$

et

$$\frac{dv}{dx} = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}, \quad \frac{dp}{dv} = \pm \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}} \text{ et } \frac{dx}{dp} = \pm \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha}}.$$

Comme $\frac{dv}{dx} \times \frac{dp}{dv} \times \frac{dx}{dp} = +1$, les signes à choisir sont ou bien tous positifs, ou bien un est positif et deux sont négatifs. Ainsi, dans le cas où il y a une température de plissement minima ou maxima, si nous comptons les x de telle façon que $\frac{db}{dx}$ soit positif, nous avons $\frac{dv}{dx} > 0$ et $\frac{dp}{dx} < 0$, de sorte que $\frac{dp}{dv}$ est négatif. Mais tel n'est pas toujours le cas. Ainsi, dans le cas d'une ligne de plissement avec maximum de p $\left(\frac{dp}{dT} = 0\right)$, on a aussi $\frac{dp}{dx} = 0$ et $\frac{dp}{dv} = 0$. Dans ce cas $\frac{dp}{dv}$ doit donc changer de signe.

Si nous examinons quels sont les caractères d'un double-point hétérogène, nous trouvons en premier lieu $\frac{dT}{dx} = 0$ et $\frac{dT}{dv} = 0$. Alors $\frac{dT}{dp}$ n'est pas nul, mais par contre il y a deux autres dérivées qui s'annulent. De $\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dx} \frac{dx}{dT}$ il résulte que $\frac{dp}{dx} = 0$ et de même $\frac{dp}{dv} = 0$, si nous songeons que $\frac{dp}{dT}$ a une valeur finie et que $\frac{dx}{dT} = \infty$. Le fait que p passe par un maximum ou par un minimum dans le cas d'un double-point hétérogène a déjà été traduit dans les figures des planches VI et X du tome X de ces *Archives*. Des 6 dérivées relatives aux projections de la

ligne de plissement il y en a 4 qui sont égales à zéro. Il en reste deux dont la valeur est à déterminer, notamment $\frac{dp}{dT}$ et $\frac{dv}{dx}$.

Si nous écrivons $\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{dp}{dx}}{\frac{dT}{dx}}$, nous trouvons par différentiation du numérateur et du dénominateur:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{d^2p}{d^2x}}{\frac{d^2T}{dx^2}}.$$

Si nous écrivons $\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{dT}{dx}}{\frac{dT}{dv}}$, nous trouvons:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{d^2T}{dv^2}}.$$

Ce qui suit peut servir de vérification. Posons de nouveau, dans le voisinage immédiat du double-point:

$$T = T_0 \pm \alpha (x - x_0)^2 = T_0 \pm \beta (v - v_0)^2$$

et

$$p = p_0 \pm \gamma (x - x_0)^2 = p_0 \pm \delta (v - v_0)^2.$$

Pour une valeur minima de T et p on doit choisir le signe supérieur, et inversement. Nous avons donc les relations suivantes:

$$\alpha (x - x_0)^2 = \beta (v - v_0)^2$$

et

$$\gamma (x - x_0)^2 = \delta (v - v_0)^2,$$

d'où

$$\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{\beta}{\delta}.$$

Puis

$$\frac{T - T_0}{\alpha} = \pm \frac{p - p_0}{\gamma}.$$

Dans cette dernière équation on doit choisir le signe + lorsque, comme c'est le cas, T et p sont tous les deux maximum ou minimum. On trouve alors

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{\alpha}$$

et

$$\frac{dv}{dx} = \pm\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} = \pm\sqrt{\frac{\gamma}{\delta}}.$$

Il résulte de la déduction que cette valeur de $\frac{dv}{dx} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p,T}$.

Nous trouvons donc pour $\frac{dp}{dT}$ une valeur déterminée, et comme il n'y a pas de valeur plus basse de T s'il y a un minimum de température de plissement, et pas de valeur plus élevée s'il y a un maximum, il faut que la projection p, T de la courbe de plissement présente des points de rebroussement [1]).

[1]) Dans le texte original hollandais et dans la traduction anglaise j'ai prétendu, mais à tort, qu'en un double-point hétérogène $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx}$. L'équation bien connue

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \frac{\left(\quad\right)}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}}$$

montre déja que cette égalité n'est possible que si $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = \infty$, ce qui n'est pas le cas en un double-point hétérogène. Il semble résulter de

$$dp = \left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT} dv + \left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} dx + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} dT$$

que, si $\frac{dv}{dx} = -\frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT}} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}$, comme cela a lieu en un pareil double-point, les deux premiers termes du second membre disparaissent. Mais cela n'est qu'apparent. En effet, en écrivant

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dv}\right)_{xT}\frac{dx}{dT}\left\{1 - \frac{\frac{dv}{dx}}{\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}}\right\} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx},$$

Autres points particuliers de la courbe de plissement.

Il résulte de la forme trouvée autrefois (voir plus haut) pour $\frac{dp}{dT}$ que cette dérivée peut s'annuler, et l'expérience a appris qu'il y a certains mélanges qui présentent un maximum de p en projection p, T. Comme $\frac{dp}{dT}=\frac{dp}{dx}\frac{dx}{dT}=\frac{dp}{dv}\frac{dv}{dT}$, il faut que dans ce cas $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{dp}{dv}$ s'annulent également, si ce n'est dans des cas tout à fait exceptionnels. Alors p est la pression la plus haute ou la plus basse de la courbe de plissement. Des 6 dérivées il y en a encore une fois trois qui sont nulles, et les 3 autres, savoir $\frac{dx}{dT}$, $\frac{dv}{dT}$ et $\frac{dv}{dx}$ doivent être déterminées. Nous déduisons alors de

$$\frac{dx}{dT}=\frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{dp}{dx}}$$

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)^2=\frac{\frac{d^2p}{dT^2}}{\frac{d^2p}{dx^2}}.$$

De

$$\frac{dv}{dT}=\frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{dp}{dv}}$$

nous tirons

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)^2=\frac{\frac{d^2p}{dT^2}}{\frac{d^2p}{dv^2}}.$$

---

on voit que, si le facteur entre accolades s'annulle, les termes de tantôt ne s'évanouissent que si $\frac{dx}{dT}$ n'est pas infiniment grand. Or, en un double-point hétérogène ou précisément $\frac{dx}{dT}=\infty$.

Et

$$\frac{dv}{dx} = \frac{\frac{dp}{dx}}{\frac{dp}{dv}}$$

donne

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{\frac{d^2p}{dx^2}}{\frac{d^2p}{dv^2}}$$

ce qui peut encore être vérifié à l'aide des équations:

$$p = p_1 \pm \alpha (T - T_1)^2 = p_1 \pm \beta (x - x_1)^2 = p_1 \pm \gamma (v - v_1)^2.$$

De même, si l'on a des lignes de plissement qui ne s'étendent pas de $x = 0$ à $x = 1$ et qui forment donc une courbe fermée, ou s'étendent d'un point de la ligne $v = b$ à un autre point de cette ligne, x peut atteindre un maximum ou un minimum. Alors $\frac{dx}{dT}$, $\frac{dx}{dv}$ et $\frac{dx}{dp}$ sont nuls et les trois autres dérivées $\frac{dp}{dT}$, $\frac{dv}{dT}$ et $\frac{dv}{dp}$ doivent être déterminées. Enfin, et c'est un cas qui se présente souvent, on peut avoir un minimum de la valeur de v; alors $\frac{dv}{dT}$, $\frac{dv}{dp}$ et $\frac{dv}{dx}$ sont nuls et ce sont $\frac{dT}{dx}$, $\frac{dp}{dx}$ et $\frac{dp}{dT}$ qui doivent être déterminés.

Courbe de pression du système de trois phases et sa terminaison sur la ligne de plissement.

S'il existe à une certaine température un système de trois phases, il faut que la surface ψ présente un point de plissement caché; cela résulte de ce qui précède. Si la ligne spinodale est fermée du côté des petits volumes, il y a en outre un point de plissement réalisable, et même il peut y avoir un second point de plissement réalisable, si la température est supérieure à la température critique d'une des composantes. Nommons x_1 et v_1, x_2 et v_2, x_3 et v_3 les compositions et les volumes des trois phases, en supposant que les deux premières sont liquides et la troisième gazeuse, et posons $x_2 > x_1$. Il peut se présenter 3 cas, savoir: $x_3 > x_2 > x_1$; $x_2 > x_1 > x_3$ et $x_2 > x_3 > x_1$. Le premier cas se présente lorsque la

phase vapeur contient une plus grande proportion de la deuxième composante que chacune des deux phases liquides, c. à d. si $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ est toujours positif; le second cas arrive lorsque la phase vapeur contient une plus faible proportion de la deuxième composante, donc si $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT}$ est négatif; enfin, le troisième cas exige que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ passe entre les deux phases liquides. Nous avons un exemple du premier cas dans les mélanges d'eau et SO^2, du second dans les mélanges d'éthane et de quelques alcools (supérieurs à l'alcool méthylique); quant au troisième cas il est représenté par les mélanges d'eau et de phénol.

Si pour un mélange de deux substances il y a un équilibre entre trois phases, cet équilibre est indépendant de la grandeur du volume; la valeur de $\frac{dp}{dT}$ peut donc être obtenue au moyen de la formule de Clapeyron, et nous pouvons écrire:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{W}{u},$$

si W est la quantité de chaleur mise en liberté, dans une diminution du volume, par la transformation d'une partie de la phase intermédiaire dans les deux autres phases, et si u est la diminution de volume. On arrive au même résultat si l'on suit la voie indiquée dans ces *Archives*, (2), 1, 78, 1897; notamment:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & \eta_1 \\ 1 & x_2 & \eta_2 \\ 1 & x_3 & \eta_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & v_1 \\ 1 & x_2 & v_2 \\ 1 & x_3 & v_3 \end{vmatrix}} = \frac{(x_1 - x_3)(\eta_2 - \eta_3) - (x_2 - x_3)(\eta_1 - \eta_3)}{(x_1 - x_3)(v_2 - v_3) - (x_2 - x_3)(v_1 - v_3)}.$$

On trouve encore cette même équation dans le cas où il y a équilibre entre trois phases: solide, liquide et gazeuse, dans un système binaire. L'allure de la ligne $p = f(T)$ est alors connue. C'est une courbe formée de deux branches superposées, qui se fusionnent à une certaine température maxima et dont la supérieure présente un maxi-

16*

mum de pression. Mais dans le cas actuel l'allure est plus simple. Dans l'équilibre solide-liquide-gaz il y a deux branches; sur l'une d'elles le liquide est plus riche en une des composantes que le solide, et sur l'autre c'est l'inverse qui a lieu. Là où ces deux branches se raccordent, la valeur de x est la même pour le solide et le liquide, et en ce point la ligne $p = f(T)$ a un élément commun avec la courbe de fusion. On le reconnaît à la valeur de $\frac{dp}{dT}$, en posant p. ex. $x_2 = x_3$, en quel cas on obtient $\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_2 - \eta_3}{v_2 - v_3}$. Aussi a-t-on souvent énoncé la règle, que si deux phases ont la même composition la variation de l'équilibre avec la température ne dépend que de ces deux phases et est indépendante de la troisième. Mais l'égalité de composition de deux phases peut aussi se présenter dans l'équilibre entre 2 phases liquides et une phase gazeuse. Ainsi une des phases liquides peut prendre la même composition que la phase gazeuse, ou bien les deux phases liquides peuvent avoir la même valeur de x. Dans ce cas la règle susdite ne s'applique plus. Lorsqu'un corps solide a la même composition qu'un liquide et si p. ex. $x_2 = x_3$, η_2 n'est pas égal à η_3 et v_2 n'est pas égal à v_3. Alors il y a bien deux phases de même composition, mais ces deux phases ne sont pas *identiques*. Mais si une phase liquide a la même composition qu'une phase gazeuse, cela signifie que dans le triangle des trois phases un des côtés est réduit à zéro, et que ces deux phases sont devenues identiques. On trouve alors, en divisant le numérateur et le dénominateur par $x_2 - x_3$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_1 - \eta_3 - (x_1 - x_3)\left(\frac{d\eta_3}{dx_3}\right)_{pT}}{v_1 - v_3 - (x_1 - x_3)\left(\frac{dv_3}{dx_3}\right)_{pT}}$$

ou

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{W_{13}}{v_{13}}.$$

Il résulte de la forme de $\frac{dp}{dT}$ que cette valeur est égale à $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_3}$, si l'on mène une section dans la surface de saturation correspondant à $x = x_3$. En d'autres termes: le triangle des trois phases, dans sa position extrême, repose sur cette section en la touchant, une conclusion que nous aurions pu faire immédiatement. On reconnaît en effet immédiate-

ment que la coïncidence des points x_2 et x_3 du triangle des trois phases se produit en un point de plissement, de sorte que l'extrémité de la courbe $p = f(T)$ est située sur la ligne de plissement. Nous avons donc un point de plissement là où x_2 et x_3 coïncident, et comme la projection p, T de la ligne de plissement est l'enveloppe de la projection p, T des sections de la surface de saturation par des plans $x =$ Cte, il y a contact entre la ligne de plissement et les projections p, T des sections, donc aussi entre cette ligne et l'extrémité de la projection p, T de la courbe de pression des trois phases, puisque le dernier élément de cette courbe coïncide avec cette section. Dans mes précédents dessins, je n'ai pas encore tenu compte de ce contact. Si la courbe de pression des trois phases présente deux points terminaux, il y a deux portions séparées de la partie réalisable de la ligne de plissement qui sont réunies par la courbe de pression des trois phases, et les points de rencontre sont de nouveau des points de rebroussement, tout comme pour la portion cachée de la ligne de plissement. Mais maintenant se présente la question suivante. Nous savons que la forme de la section de la surface de saturation correspondant à une valeur déterminée de x se compose, dans le cas le plus simple, de deux branches, et que sur la branche supérieure la valeur de $\frac{dp}{dT}$ peut être négative. Or, la valeur de $\frac{dp}{dT}$ peut-elle être négative pour la pression du système des trois phases? Cela n'a jamais été observé, que je sache; mais on s'est encore peu occupé jusqu'ici de la variation de cette pression avec la température, ou de la détermination d'autres grandeurs, comme x et v. Si la valeur de $\frac{dp}{dT}$ pouvait devenir négative, — et je ne vois aucune raison pour laquelle cela soit impossible a priori —, cela ne peut se présenter qu'en un point d'une portion de courbe de plissement qui descend lorsque la température s'élève. L'extrémité de la courbe de pression du système de trois phases, c. à d. le point de plissement, doit donc aussi être située sur la partie de la section de la surface de saturation comprise entre le minimum de pression et le point de contact critique, et l'on sait que dans cette partie la ligne de plissement en projection p, T doit s'abaisser, puisqu'elle est l'enveloppe des sections de la surface de saturation. Si $\frac{dp}{dT}$ est négatif au point terminal, il faut que sa valeur ait passé par 0; or une valeur 0 exige que la transformation de la phase moyenne dans

les deux autres ensemble se fasse sans développement de chaleur, c. à d. que s'il y a dégagement de chaleur par la transformation dans l'une des phases extrêmes, la transformation dans l'autre phase extrême doit se faire avec absorption de chaleur [1]). Et a priori nous ne pouvons pas déclarer que cela est impossible.

Remarquons enfin que $\frac{dp}{dT}$ ne peut pas devenir infiniment grand. Il faudrait pour cela que le dénominateur fût nul, sans que le numérateur le soit. Or ceci exige que l'aire du triangle des trois phases soit nul, c. à d. que les trois points soient placés en ligne droite. Tel est le cas si deux des points coïncident, mais alors le numérateur aussi est nul. Ces trois points sont toujours situés sur une même isobare; or, une ligne p peut bien être coupée en 3 points par une droite, mais il en devrait être de même d'une ligne q aux mêmes points; cette remarque suffira, je pense, pour faire comprendre que ce cas ne se présentera jamais.

La projection p, T de la courbe des trois phases s'élève donc généralement avec la température; au-dessous de chaque point de cette courbe il y a un point (caché) de la courbe de plissement, et au-dessus un deuxième point (réalisable) de cette même courbe. Ce second point ferait défaut si le pli n'était pas fermé au volume limite.

Formes des lignes de plissement en projection p, T.

Conformément aux considérations précédentes, je décrirai une forme possible de la ligne de plissement, dans le cas de deux composantes pour lesquelles le rapport $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ est un grand nombre, et pour lesquelles la température à laquelle le lieu $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ s'est réduit à un point est bien plus élevé que $(T_k)_1$. Prenons comme exemple le mélange hélium et hydrogène, que MM. Kamerlingh Onnes et Keesom ont étudiés, d'abord par l'expérience, puis théoriquement, ou bien le mélange hélium et eau. Comme il y a alors deux formes possibles, je les décrirai toutes

[1]) Les figures de la page 126, Cont. II, où j'ai représenté les valeurs de v_{21} et w_{21} pour des phases coexistantes, devraient être complétées pour le cas où il y aurait miscibilité imparfaite.

deux, sans examiner pour le moment laquelle des deux formes se présente réellement.

Comme b est plus grand pour l'hydrogène que pour l'hélium, c'est l'hélium qui est la première composante. Nous remarquons en premier lieu que pour $T < (T_k)_1$ il y a un pli complexe, s'étendant sur toute la largeur. Pour $T > (T_k)_1$ le lieu $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est fermé du côté de l'hélium; mais $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est une courbe fermée qui dépasse $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ du côté de l'hélium, de sorte qu'il y a intersection de $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ et $= 0$ $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. La ligne spinodale, qui reste voisine de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ du côté de H^2, s'éloigne de plus en plus de cette ligne, à mesure qu'elle s'avance du côté de l'hélium, pour rester en dehors de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Je continuerai à admettre que la ligne spinodale reste fermée du côté des petits volumes. Les changements qui devraient être introduits si tel n'était pas le cas pourront être facilement apportés au résultat auquel nous arriverons. Pour $T > (T_k)_1$ il y a alors trois points de plissement. Si T diffère fort peu de $(T_k)_1$ il y a d'abord un point de plissement ordinaire dans le voisinage de l'hélium; puis il y a deux points de plissement hétérogènes, dont l'un, situé dans la région des tous petits volumes, est réalisable, tandis que l'autre est caché (voir les figg. 12 et 13, pp. 80 et 82).

Si c'était le premier point de plissement qui se confond avec le point caché, ainsi que je l'ai supposé en partant de ces figures, il ne resterait qu'un seul point de plissement; mais il peut se présenter un autre cas encore, plus compliqué. Si $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sont complètement séparés, ainsi que cela arrive si la température est suffisamment élevée, la ligne spinodale peut circuler autour des deux courbes, comme je l'ai représenté plus d'une fois, ou bien elle peut se segmenter entre ces deux courbes. Pour que la ligne spinodale se segmente il faut que les deux lieux géométriques $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ soient tellement distants l'un de l'autre, qu'entre eux apparaisse un point où non seulement $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ sont positifs, mais où en même temps leur produit est

égal à $\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2$, ce qui peut arriver d'autant plus tôt que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vT} = 0$ est plus voisine. Dans ce cas il se forme deux nouveaux points de plissement réalisables. A une température un peu plus élevée il y a alors 5 points de plissement, parce qu'il est venu s'en ajouter deux aux trois de tantôt. Et maintenant, comme je l'ai montré en parlant d'une pareille segmentation, le point de plissement se confondra, à une température un peu plus élevée, avec un des nouveaux points de plissement réalisables nouvellement formés, et disparaîtra comme une paire de points de plissement hétérogènes. Il reste donc 3 points de plissement réalisables, dont un est le point de plissement de la moitié du pli (transversal) du côté de l'hydrogène; les deux autres sont les points de plissement supérieur et inférieur de la moitié du pli qui s'est détachée comme pli longitudinal. En d'autres termes: une moitié du pli est le pli qui entoure la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et l'autre moitié circule autour de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Pour cette seconde moitié la ligne $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ remplit à plus d'un point de vue le rôle que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ remplit d'ordinaire. La segmentation de la ligne spinodale, par laquelle un pli longitudinal se détache du pli transversal, peut donc s'opérer de telle façon que ce pli longitudinal existe à des températures où il y a encore une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ pour la même valeur de x, mais cette segmentation reste alors limitée à de tout petits volumes (mélanges d'eau et de phénol); ou bien elle peut s'opérer de telle façon que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ n'existe plus pour la même valeur de x, mais il n'est pas nécessaire alors que les volumes soient aussi petits. On pourrait dire: le détachement du pli longitudinal peut se produire de telle sorte que les deux portions du pli existent l'une au-dessus de l'autre, ou l'une à côté de l'autre.

D'ailleurs, il peut se présenter le cas que $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a entièrement disparu et que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ existe seul. Il n'y a alors qu'un pli longitudinal. Cela n'est possible qu'à des températures supérieures à $(T_k)_1$

et $(T_k)_2$, et si ce que j'ai appelé T_g est plus grand que $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$.

J'ai dessiné fig. 27 [1]) la projection p, T de la ligne de plissement, qui dans le plan v, x est une ligne s'étendant continûment de gauche à droite. A la température critique de H_1 cette courbe présente trois points, dont le plus bas est le point de plissement caché entre E et F. J'ai choisi arbitrairement la situation des points E et F, de sorte qu'il pourrait se faire que E fût à la droite de $(T_k)_1$. A la température T_D, la température de segmentation, il se présente deux nouveaux points. A T_F deux points de plissement hétérogènes se confondent. A la température T_C le pli longitudinal détaché disparaîtrait. Entre T_C et T_D

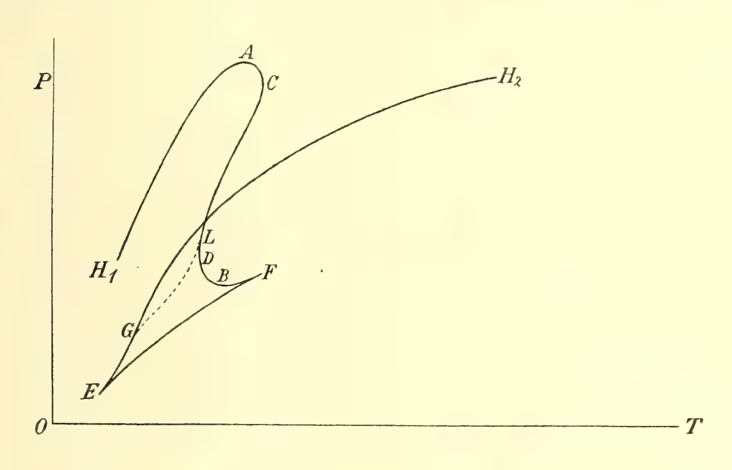


Fig. 27.

le pli détaché présente deux points de plissement. Entre G et L s'étend la courbe de pression des trois phases, dont l'extrémité L est choisie de telle façon que le point D (point de segmentation) est situé au-dessous du triangle des trois phases et ne saurait donc être observé. On ne peut donc réaliser expérimentalement que les trois portions suivantes 1°. $H_2 G$, 2°. $H_1 ACL$, 3°. GL. Si la supposition, que le pli est fermé du côté

[1]) Dans cette figure l'allure de la courbe de plissement est tracée en supposant que la ligne spinodale puisse en effet passer entre $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Un examen ultérieur devra apprendre si cette complication peut se présenter oui ou non. Si elle peut se présenter, la partie de droite du pli (pli transversal) sera beaucoup plus étroite que si la complication ne se présente pas. Dans le dernier cas la partie de droite est un pli composé.

des volumes limites, était inexacte, on n'aurait qu'à ouvrir en A et C la partie supérieure de la courbe et faire monter les deux branches séparées asymptotiquement vers l'infini. Cette ligne de plissement ne diffère donc pas essentiellement de celle que j'ai dessinée; seulement une des branches, la branche de gauche, atteint alors un maximum et un minimum de pression et un maximum et un minimum de température. Si l'on dessinait la projection T, x, il y aurait 2 maxima et deux minima, et de même en projection p, x. Mais la projection v, x reste simple. Si le pli est fermé aux volumes limites, il y a un minimum de volume; dans le cas contraire ce minimum est remplacé par deux points où $v = b$. Car ni pour un double-point homogène, ni pour un double-

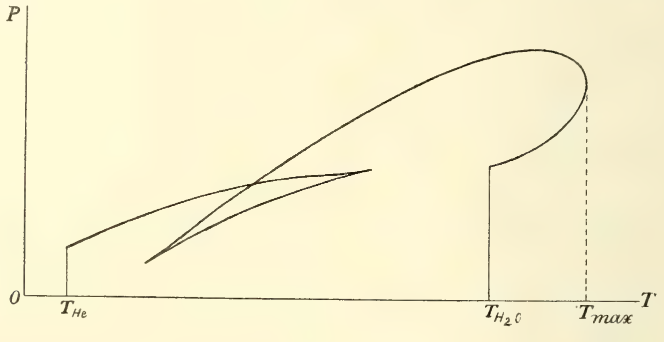


Fig. 28.

point hétérogène on n'a $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pl} = 0$. Et au point où $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pl} = 0$, ou $\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl} = 0$, la valeur de $\frac{dp}{dT}$ (voir p. 242) ne présente rien de particulier.

La deuxième forme différera de celle décrite ici en ce sens, que la température à laquelle le pli longitudinal se détache est censée être $(T_k)_2$, la température critique de la deuxième composante.

Cela pourra avoir lieu si la température à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît est non seulement plus élevée que $(T_k)_1$, mais aussi plus élevée que $(T_k)_2$ (c'est là un cas que je visais déjà plus haut).

Alors la projection p, T est représentée par la fig. 28. La plus haute température qui se présente est celle à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît.

La possibilité de la deuxième forme dans le cas de mélanges d'hélium

et d'hydrogène, c. à d. la possibilité d'avoir dans ce cas $T_g > (T_k)_2$, résulte d'ailleurs directement de la formule donnée pour T_g (p. 71), savoir

$$MRT_g = 2\,\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{b}\,x(1-x)\frac{1-y}{(1+y)^2}.$$

Dans le cas notamment où a_1 et a_{12} peuvent être négligés et où $b_1 < b_2$ et $x > \frac{1}{3}$, on trouve en effet $T_g > (T_k)_2$. C'est ainsi que pour $x = 0{,}4$, ce qui correspond à $\frac{b_1}{b_2 - b_1} = 0{,}3704$, on a $MRT_g > \frac{8}{27}\frac{a_2}{b_2}$.

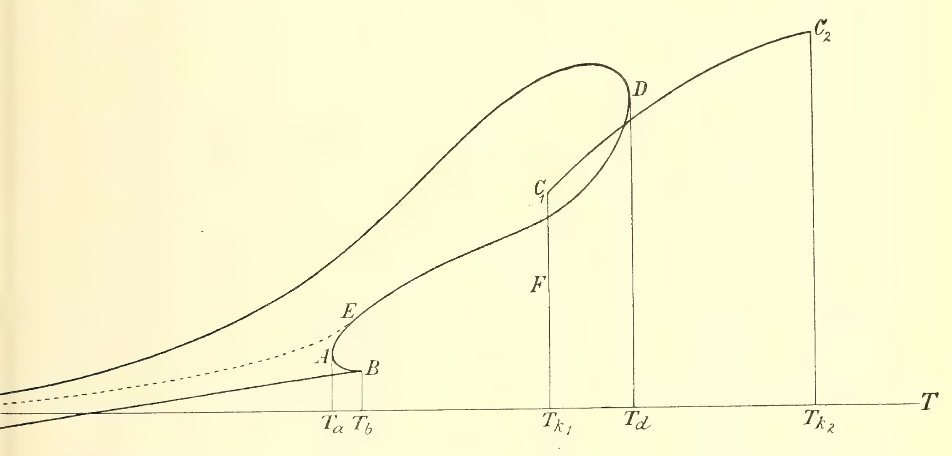


Fig. 29.

Pour une plus grande valeur de x cette valeur de T_g serait plus grande encore; mais, si $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ est notablement plus petit que a_2, le résultat peut évidemment être différent. Dans ce cas le pli reste complexe jusqu'à $T = (T_k)_2$. A cette température le lieu $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a disparu, et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ existe encore. Au-dessus de $(T_k)_2$ le pli complexe doit donc être considéré comme un pli longitudinal.

Si dans le cas décrit ci-dessus nous avons affaire à une ligne de plissement continue dans le plan v, x, qui commence à gauche au point critique de la première composante et se termine au point critique de la seconde composante, il se peut qu'il y ait un maximum et un mini-

mum de x; mais il y a encore une autre possibilité, qui est réalisée probablement par des mélanges d'eau et de phénol. Il est évident que la première ligne, qui commence et aboutit aux points critiques des composantes, doit subsister si nous continuons à admettre que le pli reste fermé du côté des volumes limites; dans le cas contraire elle se sépare en deux portions, que je considère comme deux parties d'une même branche de la courbe de plissement. S'il peut exister encore une autre branche, il faut que ce soit une courbe séparée et fermée, et, si l'on suppose que le pli est ouvert du côté des volumes limites, elle peut être considérée comme partant d'un point de la ligne $v = b$ pour aboutir en un autre point de cette ligne. Nous nous trouvons dans ce cas, si

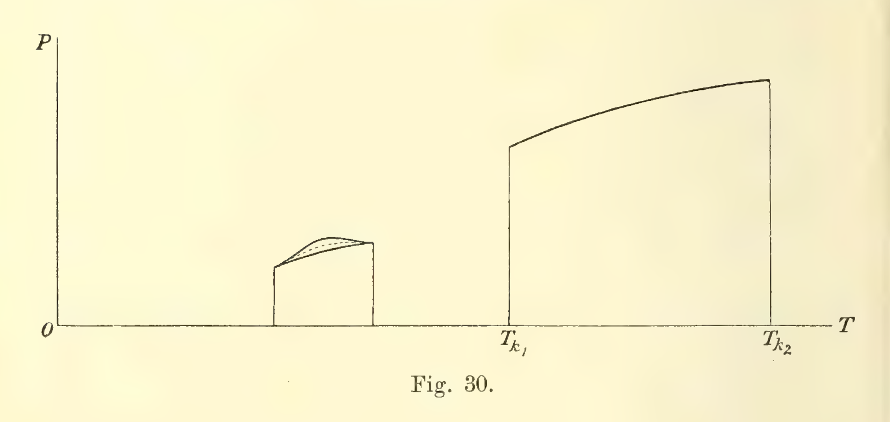


Fig. 30.

le détachement du pli longitudinal se produit à une température plus basse que $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$. Dans ce cas le pli longitudinal doit se retirer à des volumes plus petits que ceux de la binodale liquide du pli transversal, à une certaine valeur de T plus élevée que la température de détachement; c'est ce qui a été décrit plus haut. Alors il n'y a plus de système de trois phases, et la branche de la ligne de plissement mentionnée en premier lieu, qui joint les points critiques des composantes, a une allure aussi simple que possible. J'ai représenté fig. 29 la projection p, T de ce cas. A une température $T = T_A$, inférieure à $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$, le détachement du pli longitudinal se produit et il y a un double-point homogène. A $T = T_b$ il y a un double-point hétérogène, et à T_d encore un double-point homogène. Si nous supposons que le pli longitudinal est ouvert pour $v = b$, p_D doit être considéré comme infiniment grand et la partie supérieure de la deuxième branche dis-

paraît. La courbe de pression des trois phases, qui se termine en E, devra d'autre part aboutir, ou plutôt commencer à $T = 0$.

Nous aurions un cas très simple et remarquable d'une seconde branche en forme de courbe fermée si la température la plus basse à laquelle se présente un double-point hétérogène était légèrement inférieure à la température à laquelle ce double-point disparaît de nouveau; cette température étant d'ailleurs inférieure à $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$. Alors la température à laquelle il y a de nouveau un double-point hétérogène ne serait qu'un peu plus élevée que la première. La fig. 30 donne encore une fois la projection p, T de ce cas. Il peut y avoir alors un système de trois phases dont la courbe de pression est indiquée par la ligne pointillée. Le liquide commence à se séparer en deux phases à une température bien plus basse que $(T_k)_1$ et $(T_k)_2$, et il redevient homogène à une température un peu plus élevée que celle-là, du moins si l'on a pris une valeur de x comprise entre celles qui correspondent aux extrémités de la courbe de pression du système des trois phases. En projection v, x, nous avons alors une petite figure fermée avec maximum et minimum de volume.

Mais il y a tant de formes possibles pour la ligne de plissement que leur examen remplirait tout un mémoire. Au fur et à mesure que l'expérience les fera connaître, les règles que j'ai données dans cette étude seront suffisantes, j'espère, pour les faire comprendre. Je me propose pourtant d'indiquer prochainement plus en détail, par quelques développements mathématiques, les circonstances dans lesquelles les formes examinées ici se présentent.

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DES RAIES SPECTRALES,

PAR

P. ZEEMAN.

I. Décomposition magnétique des raies spectrales et intensité du champ.

On peut parfaitement définir l'intensité d'un champ magnétique par la mesure dans laquelle il produit la décomposition d'une raie spectrale. Ainsi p. ex. la distance des composantes extrêmes d'un triplet peut être déterminée avec une grande précision. Les composantes d'une raie scindée par un champ magnétique sont tout aussi nettes que la raie primitive elle-même, et on sait avec quelle précision on peut faire des mesures sur des spectrogrammes.

Deux champs magnétiques peuvent être dits également intenses s'ils produisent une même décomposition d'une raie spectrale, et deux différences d'intensité magnétique sont égales si les variations de distance des composantes sont égales. On définit par là une certaine échelle d'intensité de champs magnétiques, mais le zéro et l'unité peuvent encore être choisis arbitrairement. Toutes les conditions nécessaires pour comparer *indirectement* diverses intensités d'une grandeur sont satisfaites [1]).

En employant cette méthode de mesure d'une force magnétique, on a d'ailleurs cet avantage qu'on fait directement usage d'une propriété des atomes.

Pour l'application de l'échelle en question, la nature de la relation fonctionnelle entre l'intensité du champ et le degré de division est sans importance. Il suffit que la fonction n'ait qu'une seule valeur. Les

---

[1]) Comp. Runge, Maass und Messen, Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. V, I, 1903.

déterminations actuelles les plus précises [1]), de même que la théorie, nous apprennent que selon toute probabilité le degré de décomposition des raies spectrales est proportionnel à l'intensité du champ où se trouve la source lumineuse. Si cette relation simple existe réellement, notre échelle d'intensité du champ magnétique devient identique à celle que l'on emploie habituellement.

Une fois que le facteur de réduction est connu, nous pouvons déduire de la décomposition d'une raie spectrale donnée l'intensité du champ en mesure absolue.

Suivant les mesures faites par M. Färber [2]) sur les raies 4678 Cd et 4680 Zn, obtenues en faisant j'aillir une étincelle entre des électrodes de zinc et de cadmium, le facteur de réduction pouvait être déterminé avec une erreur probable bien plus petite que $^1/_{100}$.

Cette méthode et toutes celles qui ont été employées jusqu'ici pour mesurer des champs magnétiques font connaître l'intensité du champ en un seul point; ou plutôt la valeur moyenne pour une surface pas toujours très petite, ou pour un petit espace, est prise pour la valeur en un point de cette surface ou de cet espace.

La décomposition magnétique des raies spectrales permet *de trouver l'intensité du champ à la fois en tous les points d'une ligne droite.*

Pour le montrer, je me suis servi de tubes à vide contenant un peu de mercure. Les tubes employés avaient des capillaires d'environ 8 cm. de longueur et dont le diamètre variait entre $^1/_2$ et $^1/_4$ mm. La forme était celle recommandée par M. Paschen [3]), et employée par MM. Runge et Paschen dans leur étude du rayonnement du mercure dans un champ magnétique.

Si l'on chauffe un peu le tube, il est traversé par la décharge et l'on obtient dans le capillaire une lumière intense, qui augmente encore considérablement si l'on place le tube dans un champ magnétique. On remarque alors que pour une densité déterminée de la vapeur il y a une certaine valeur de l'intensité du champ magnétique pour laquelle l'intensité lumineuse est la plus forte. C'est ce que l'on constate nettement en excitant un électro-aimant semi-annulaire de du Bois. Vu la

---

[1]) Voir en particulier: A. Färber, Über das Zeeman-Phänomen, *Ann. d. Phys.*, 9, 886, 1902.

[2]) loc. cit.

[3]) Paschen. Eine Geisslersche Röhre zum Studium des Zeeman-Effectes. *Physik. Zeitschr.*, 1, 478, 1900.

grande self-induction, le champ magnétique ne s'accroît que lentement, et l'on observe nettement un instant où l'intensité lumineuse est maxima, du moins si la tension de vapeur dans le tube n'est pas trop élevée.

Une fois que la densité de vapeur a été convenablement choisie, dans un champ d'intensité donnée, il suffit de chauffer fort peu le tube pour entretenir son illumination.

Si le tube est placé entre les pôles coniques d'un électro-aimant de du Bois, dans un plan perpendiculaire à la droite qui joint les pôles, le champ varie évidemment d'intensité d'un point du tube à un autre. Si nous examinons au spectroscope la lumière émise par chaque point du tube, nous observons évidemment qu'en tous les points la division magnétique n'est pas la même.

Mais il est possible d'examiner *simultanément* au spectroscope tous les points du tube. Il suffit pour cela de projeter à l'aide d'une lentille une image bien nette du tube sur la fente du spectroscope, qui doit d'ailleurs satisfaire à une certaine condition; notamment celle-ci, qu'à chaque point de la fente corresponde un seul point de l'image spectrale. Cette condition est satisfaite par un spectroscope à prisme, par un spectroscope à échelons, par un spectroscope à reseau plan, mais non par un réseau concave disposé à la façon de Rowland. Pour pouvoir se servir d'un pareil réseau, il faut opérer p. ex. de la façon indiquée par MM. Runge et Paschen [1]).

Mes expériences ont été faites suivant cette dernière méthode.

Je donnerai comme exemple la raie bleue du mercure (4359), qui est séparée en un sextet.

La distribution de la force magnétique dans un plan perpendiculaire à la ligne de jonction des pôles d'un électro-aimant de du Bois, dont la distance polaire est de 4 mm., est figurée par un magnétogramme optique fusiforme; la fig. 1 de la pl. XVIII en reproduit une partie. Cette figure est la reproduction, agrandie 9 fois, d'une épreuve négative. La lumière des deux composantes intérieures peut être éteinte au moyen d'un nicol. Il reste alors de part et d'autre les deux fines raies. La fig. 2 (pl. XVIII) est une reproduction en grandeur naturelle d'un pareil magnétogramme; sur cette reproduction on ne voit plus que les deux composantes extérieures sont doubles. Pour juger de l'étendue du champ représenté par ce magnétogramme, on doit songer que 1 mm.

---

[1]) Kayser. Handbuch, Bd. I, p. 482.

dans le plan focal correspond à 1,80 mm. dans le plan des pôles, ou bien que 1 mm. de ce dernier plan correspond à 0,556 mm. sur le négatif. Dans la fig. 1 une longueur de 5 mm. correspond donc à 1 mm. dans le plan des pôles. Le magnétogramme entier fait connaître la force magnétique le long d'une ligne de 40 mm. de longueur. En se servant d'une lentille ayant une autre distance focale, on peut évidemment reproduire une portion plus grande du champ. Dans la partie moyenne du champ l'intensité est d'environ 24.000 C. G. S. Il va de soi qu'une *comparaison* des intensités du champ peut se faire avec une précision bien plus grande que celle que j'ai donnée tantôt pour une mesure absolue.

Si l'on veut comparer des intensités de champ magnétique avec une exactitude relativement élevée, on peut le faire plus facilement par une mesure de la distance entre les composantes que par une détermination magnétique directe.

Il va de soi que cette méthode ne sera employée que dans des cas difficiles, car, aussi longtemps que nos spectroscopes à grand pouvoir séparateur seront encore aussi incommodes et prendront encore tant de place, la méthode ne sera pas d'une utilité pratique.

Dans beaucoup de cas il y aura avantage à choisir une ligne spectrale qui se résout en un triplet.

En observant des phénomènes où la force magnétique varie rapidement avec le temps, on peut déterminer par la magnétisation des raies spectrales la valeur maxima de la force, même si le champ est fort peu homogène.

Dans certains cas il est fort important de pouvoir étudier un phénomène dans des champs d'intensités différentes. La méthode que je viens d'exposer peut être appliquée dans ce cas et on pourrait l'appeler *la méthode du champ hétérogène.*

Je me propose d'étudier par cette méthode, dans des champs peu intenses, l'*asymétrie* de la décomposition des raies spectrales, prévue théoriquement par M. Voigt [1]). J'ai déjà donné antérieurement [2]), d'une autre façon, la preuve assez convaincante de l'existence de cette asymétrie. Je suis d'avis que les considérations émises il y a quelque temps

---

[1]) Voigt, *Ann. d. Phys.*, 1, 376, 1900.

[2]) Zeeman, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, décembre 1899, p. 328.

par M. Lorentz [1]) rendent désirable qu'on confirme d'une autre manière encore l'existence de cette dissymétrie particulièrement faible.

II. Les intensités des composantes des raies décomposées par un champ magnétique.

Lorsqu'une raie spectrale est changée en un triplet par un champ magnétique, les deux composantes extérieures et la moyenne ont en général des intensités différentes. Suivant la théorie élémentaire que M. Lorentz a donnée du phénomène de la décomposition magnétique [2]), il faut qu'il existe un rapport bien simple entre ces intensités. Si l'on représente par I_1 et I_3 les intensités des composantes extérieures et par I_2 celle de la composante centrale, on peut s'attendre à ce que

$$I_1 = I_3 = \frac{1}{2} I_2. \qquad (1).$$

On a constaté à diverses reprises que cette relation n'est généralement pas satisfaite, et bien souvent on trouve des triplets où, contrairement à (1), la composante centrale est faible tandis que les deux extrêmes sont intenses.

On peut réellement indiquer des cas où les intensités sont autres que ne l'exprime l'équation (1) [3]). Mais il y a aussi beaucoup de cas où la contradiction avec cette relation n'est qu'apparente, parce qu'on perd de vue une circonstance sur laquelle je désire attirer l'attention et que les autorités en cette matière n'ont pas encore examinée sous ce rapport.

Dans l'étude très importante de MM. Runge et Paschen [4]), un cristal de calcite était placé devant le tube introduit dans le champ magnétique. Une lentille de quartz projetait dans le plan de la fente les deux images formées par la calcite. L'une ou l'autre de ces deux images pouvait être examinée séparément.

---

[1]) Lorentz, *ibidem*, novembre et décembre 1905, p. 579.

[2]) Ces *Archives*, (2), 2, 1, 1898.

[3]) Les raies présentant nettement la polarisation partielle observée par MM. Egoroff et Georgiewsky (*Comptes rendus*, 124 et 125, 1897) sont dans ce cas.

[4]) C. Runge u. F. Paschen, *Abh. d. Berl. Akad.* Anhang 1902.

Ces auteurs rapportent: „Bei richtiger Stellung des Kalkspaths bestand das eine Bild aus Licht, dessen elektrische Schwingungen in der Lichtquelle parallel den Kraftlinien vor sich gehen, das andere Bild aus Licht, dessen elektrische Schwingungen in der Lichtquelle auf den Kraftlinien senkrecht stehen. Dass die Ebene der Schwingungen nach dem Durchsetzen des Kalkspaths durch die Quarzlinse gedreht wird, thut nichts zur Sache".

Leur méthode sépare donc sans aucun doute les composantes dont les vibrations s'effectuent verticalement de celles qui vibrent horizontalement. Mais le rapport des intensités des composantes, tel qu'il existe dans la lumière émise et dont il n'est question qu'en passant dans l'étude de MM. Runge et Paschen, peut être modifié selon les circonstances. Car si le réseau renvoie à des degrés différents les vibrations verticale et horizontale, la rotation de la direction de vibration dans les faisceaux qui traversent la lentille de quartz aura son influence sur l'intensité observée.

On connaît depuis longtemps l'influence polarisante des réseaux, et en général on peut donc s'attendre à ce que la direction des vibrations par rapport à celle des traits du réseau ne soit pas indifférente.

Je ne m'attendais pas à trouver une influence aussi grande que celle que j'ai observée dans quelques expériences, en opérant avec un grand réseau concave de Rowland. Je me suis borné à l'examen des raies jaunes du mercure et j'ai fait les observations dans le spectre du 1er ordre. Le faisceau lumineux incident faisait un angle d'environ 19° avec la normale au réseau. C'est dans la direction de la normale que j'ai fait des observations visuelles directes ou à l'aide de la photographie. Un tube à vide contenant un peu de mercure était placé dans un champ magnétique et une image en était projetée à l'aide d'une lentille de verre sur la fente de l'appareil spectral. C'est la lumière emise perpendiculairement aux lignes qui fut examinée.

La fig. 1 (pl. XIX) est une reproduction du triplet dans lequel se décompose la raie 5770. La distribution de l'intensité est en contradiction absolue avec l'equation (1).

Quelques observations faites à l'aide d'une flamme de sodium, dont la lumière tombait sur le réseau à peu près sous le même angle que tantôt, l'observation étant faite dans la direction de la normale, à travers un prisme de calcite, m'apprirent que la lumière réfléchie par le

réseau était fortement polarisée. Les vibrations verticales étaient de beaucoup les plus favorisées.

J'ai examiné ensuite l'influence d'une rotation du plan de polarisation de la lumière jaune du mercure sur la distribution de la lumière dans le triplet. Le plan de polarisation fut tourné en mettant devant la fente des plaques de quartz taillées perpendiculairement à l'axe. Je disposais de deux plaques épaisses respectivement de 2,15 et 4,17 mm. Suivant M. Gumlich [1]) la rotation dans une plaque de 1 mm. est de 22°,718 à 20°, pour la lumière du mercure dont la longueur d'onde est 5770; pour mes deux plaques la rotation était donc de

$$22{,}72 \times 2{,}15 = 48°{,}90 \text{ et } 22{,}72 \times 4{,}17 = 94°{,}7.$$

Le changement de distribution de lumière est frappant. Dans la fig. 3 les composantes extrêmes sont à peine sensibles. Le négatif reproduit correspond à la plaque qui tourne de 94°,7 le plan de polarisation. Il faut remarquer que la fig. 2, obtenue par une vibration faisant un angle de 45° avec la fente, répond à la distribution réelle des intensités dans la lumière émise.

Comme j'ai fait en sorte que les vibrations verticales et horizontales fussent également représentées dans toutes les composantes, c.à.d. que les circonstances fussent les mêmes pour toutes, pour ce qui regarde la direction de vibration, l'action polarisante du réseau n'avait plus aucune influence.

La distribution de la lumière dans la fig. 2 n'est certainement pas contraire à l'équation (1), et l'observation visuelle directe semble même la confirmer. Il va de soi qu'une reproduction photographique ne suffit pas pour juger des rapports des intensités; aussi je me propose de soumettre l'équation à une vérification numérique.

Si l'on désire connaître le vrai rapport des intensités des composantes d'une raie spectrale décomposée, il faudra à l'avenir faire en sorte que dans la région spectrale examinée la direction des vibrations fasse un angle de 45° avec la fente.

Dans les cas où quelques composantes d'une raie spectrale présentant un mode de décomposition compliqué sont faibles, il sera parfois possible de les renforcer à l'aide d'une plaque de quartz d'épaisseur con-

[1]) Gumlich, *Wied. Ann.*, 64, 333, 1898.

venable. Cela sera possible dans tous les cas où les vibrations incidentes ne sont pas celles qui sont réfléchies le plus fortement par le réseau.

Il est évident que l'on pourra tenir compte de ce qui précède avec d'autres spectroscopes, p. ex. dans le cas où, opérant avec un spectroscope à échelons de MICHELSON, on a déjà analysé la lumière incidente à l'aide d'un spectroscope auxiliaire. La réflexion et la réfraction dans les prismes de verre affaiblissent évidemment dans des mesures différentes les vibrations verticales et horizontales.

On rencontre dans quelques spectres riches en raies (p. ex. du fer) des cas où la relation (1) n'est pas vérifiée. Parmi les triplets produits par le champ magnétique, il y en a quelques-uns qui sont très rapprochés les uns des autres, et pour lesquels la distribution d'intensité est précisément contraire. Sans poursuivre l'analyse on peut conclure que pour l'une ou l'autre des deux espèces la relation (1) n'est pas applicable.

Enfin, j'ai encore tourné le réseau de 180° dans son plan. J'ai obtenu ainsi la distribution de lumière reproduite par la fig. 4; elle se rapproche fort de celle de la fig. 2, obtenue par l'interposition d'une plaque de quartz.

Remarques relatives à la planche XIX.

Les figures sont des photographies, agrandies à peu près 30 fois, de la raie Hg 5770.

Dans tous les cas une lentille de verre a projeté sur la fente l'image de la source lumineuse.

La fig. 1 a été obtenue sans plaque de quartz devant la fente.

La fig. 2 a été obtenue en plaçant devant la fente une plaque de quartz tournant le plan de polarisation de 45°; la distribution de l'intensité lumineuse est conforme à celle qui existe dans la source.

La fig. 3 a été obtenue en plaçant devant la fente une plaque de quartz tournant le plan de polarisation de 90°. La durée d'exposition a été trois fois plus longue que pour les figures précédentes. Cependant les composantes extrêmes sont très faibles et à peine visibles dans la reproduction.

La fig. 4 a été obtenue après rotation du réseau de 180° dans son propre plan.

III. DISSYMÉTRIE DE LA DÉCOMPOSITION MAGNÉTIQUE DANS DES CHAMPS INTENSES.

1. La *méthode du champ hétérogène*, que j'ai indiquée dans le chapitre I, peut donner immédiatement une idée de la façon dont un certain

phénomène varie avec l'intensité du champ, et en même temps on a la certitude que toutes les autres circonstances sont les mêmes.

Ainsi que je l'ai annoncé dans ce premier chapitre, j'espérais pouvoir appliquer cette méthode à l'étude d'une asymétrie dans la décomposition des raies spectrales, prédite d'abord théoriquement par M. Voigt [1]), et examinée plus tard à un autre point de vue par M. Lorentz [2]).

Le résultat théorique de M. Voigt, dans le cas où l'on a affaire à une division en *triplet*, est littéralement celui-ci: „dass das normal zu den Kraftlinien wahrnehmbare Duplet der parallel zu R (force magnétique) polarisirten Componenten bei kleineren Feldstärken in der Weise unsymmetrisch ist, dass *die nach Rot liegende Componente die grössere Intensität, die nach Violett hin liegende aber den grösseren Abstand von der ursprünglichen Absorptionslinie besitzt.*" M. Voigt parle ici d'une raie d'absorption parce qu'il part de ce qu'on appelle l'effet inverse; mais, vu le parallélisme entre les phénomènes de l'émission et de l'absorption, les raies d'émission doivent présenter des phénomènes analogues.

D'après les formules de M. Voigt, la grandeur de l'asymétrie, c. à d. le rapport des distances des composantes extrêmes à la raie médiane, serait indépendante de l'intensité du champ. Il est d'ailleurs probable que l'asymétrie est à la limite de ce qui est observable.

J'ai déjà attiré autrefois [3]) l'attention sur quelques cas de décomposition asymétrique, et les mesures publiées plus tard par d'autres observateurs confirment certainement l'existence de cette asymétrie.

Mais il me semble qu'un examen détaillé de l'allure de la décomposition à travers toute l'échelle des intensités du champ, depuis des champs faibles jusqu'à des champs intenses, serait très importante pour la théorie. Il est certain que les parties les plus intéressantes de l'échelle sont précisément les champs très faibles et les champs très forts.

L'exemple le plus frappant que je connaisse d'une décomposition asymétrique est fourni par les raies jaunes du mercure (5791). L'examen de la structure d'une de ces raies ne saurait être faite à l'aide de l'interféromètre de Michelson. En effet, la condition de symétrie nécessaire selon Lord Rayleigh [4]) pour déduire cette structure de la courbe de visibilité n'est certainement pas remplie.

---

[1]) Voigt, *Ann. d. Phys.*, 1, 376, 1900.

[2]) Lorentz, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, novembre et décembre 1905.

[3]) Zeeman, ces *Archives*, (2), 5, 237—242, 1900.

[4]) Rayleigh, *Phil. Mag.*, novembre 1892.

2. En appliquant la méthode décrite dans le chap. I, j'ai fait des expériences sur la façon dont ces raies se conduisent dans des champs intenses; je me suis servi d'un grand réseau concave de Rowland, que je dois à la libéralité de la Société Hollandaise des Sciences. J'espère communiquer bientôt les résultats obtenus dans des champs peu intenses, à l'aide d'une méthode interférentielle.

Mon réseau porte 10.000 traits par pouce et a un rayon de courbure de 6,5 m.; la surface rayée est large de 14 cm. Dans la méthode que j'ai appliquée, c'est une condition nécessaire que l'installation du réseau soit stigmatique. Le réseau concave de Rowland peut être employé d'une façon stigmatique, d'après la méthode préconisée par MM. Runge et Paschen [1]); j'ai déjà appliqué cette méthode dans des recherches antérieures [2]) et elle fut également employée par MM. Hallo [3]) et Geest [4]).

Les expériences que je vais communiquer ici ont toutes été faites dans le spectre du 1er ordre.

3. Tandis que la raie mercurielle 5791 subit une décomposition asymétrique, la raie voisine 5770 se résout dans un champ magnétique d'une façon parfaitement, ou à très peu près symétrique. J'ai profité de cette circonstance pour appliquer la méthode optique de mesure d'intensité du champ (chap. I), parce qu'il est aisé de photographier simultanément les raies jaunes en question.

La planche XX est la reproduction, agrandie 9 fois, d'une des épreuves négatives. Suivant les mesures de MM. Fabry et Pérot la différence de longueur d'onde des deux raies du mercure est 5790,66 — 5769,60 = 21,06 u. A., de sorte que 1 mm. de la pl. XX correspond à une distance de 0,551 u. A. On reconnaît à cette planche déjà que la raie 5791 est décomposée d'une façon asymétrique. On s'en rend compte mieux encore par les agrandissements de la planche XX sur la planche XXI (figg. 1 et 2).

Il s'agissait de connaître la grandeur de cette asymétrie pour diverses intensités du champ.

Voici comment cette étude a été faite. J'ai fixé une des épreuves négatives sous un comparateur, de telle façon que la raie médiane d'un

---

[1]) Runge et Paschen, *Wied. Ann.*, 61, 641, 1897.

[2]) Zeeman, ces *Archives*, 2, 5, 237, 1900; 7, 465, 1902.

[3]) Hallo, ces *Archives*, (2), 10, 148, 1905.

[4]) Geest, ces *Archives*, (2), 10, 291, 1905.

des triplets était exactement comprise entre les deux fils parallèles, très rapprochés, d'un des microscopes de lecture. Les fils parallèles étaient perpendiculaires à la direction dans laquelle le négatif pouvait être déplacé. Il se trouvait que si cette installation était obtenue pour un des triplets, il en était encore ainsi pour l'autre. Un autre système de fils réticulaires, se croisant sous un angle de 50°, servait aux installations dans les mesures et permettait de déterminer la séparation en un point quelconque des raies.

Je déterminais ainsi la décomposition d'une des raies pour une certaine valeur de la force magnétique, et immédiatement après je mesurais la décomposition au point correspondant de l'autre.

La décomposition de la raie 5770 était si près d'être symétrique qu'elle pouvait servir de mesure à la force magnétique.

J'ai fait en tout 34 séries de mesures sur les épreuves négatives que j'avais obtenues. Elles se rapportent à des points différents de 10 négatifs, faits à diverses époques.

J'ai pris avec intention des tubes qui n'étaient pas semblables.

J'ai fait de même les épreuves dans des champs où les intensités maxima étaient différentes, afin de pouvoir contrôler les résultats en les comparant entr'eux.

Enfin on peut diviser les épreuves en deux groupes, différant par la position du réseau. Après avoir fait 24 séries, je résolus de tourner le réseau de 180° dans son propre plan, afin de voir si cette opération avait une influence sur l'asymétrie. Je constatai qu'une telle influence n'existait pas, mais la distribution apparente des intensités dans les triplets était modifiée. Car, tandis que dans les figures des planches XX et XXI, obtenues dans une des positions du réseau, la composante moyenne était plus forte que les composantes extrêmes, c'était le contraire qui se produisait lorsque le réseau était tourné de 180°. La distribution des intensités était alors celle de la fig. 1 de la pl. XIX, où la composante médiane était très faible, tandis que les deux extrêmes étaient fortes.

4. Voici comment les résultats des mesures ont été traités. La grandeur de la décomposition de la raie 5791, tant du côté du rouge que du côté du violet, fut considérée comme fonction de la décomposition de la raie 5770, que l'on peut considérer comme proportionnelle à la force magnétique. La décomposition de la raie 5770 fut portée en abscisses, les deux autres furent portées en ordonnées.

Les groupes de quatre à cinq résultats très voisins furent combinés de telle façon que l'ordonnée moyenne correspondait à l'abscisse moyenne.

Les 2 $\times$ 7 valeurs principales ainsi obtenues sont reproduites dans les trois premières colonnes du tableau suivant.

Moyenne décomposition de 5770	Décomposition de 5791		Asymétrie	Champ en Gauss
	vers le rouge	vers le violet		
270	234	259	25	14800
328	283	312	29	18020
362	313	345	32	19860
399	353	388	35	21910
440	394	431	37	24140
453	404	442	38	24880
532	475	523	48	29220

Toutes ces différences de longueurs d'onde sont données en millièmes d'unité Ångström.

La quatrième colonne fait connaître de même la grandeur de l'asymétrie.

5. La dernière colonne donne l'intensité du champ en Gauss. En calculant ce champ, j'ai admis que pour des raies normales il y a proportionnalité entre la grandeur de la décomposition et l'intensité du champ.

A mesure qu'augmentait la précision des mesures, cette proportionnalité a pu être prouvée avec une exactitude de plus en plus grande, et les recherches de MM. Färber [1]), Weiss et Cotton [2]), Paschen [3]) et Mlle. Stettenheimer [4]) ont donné à cette loi un haut degré de certitude.

Les nombres de la 5e colonne ont été calculés à l'aide de la décomposition de + 0,414 et — 0,415 u. A. de la raie 5770, dans le champ employé par MM. Runge et Paschen. M. le Prof. Paschen a eu l'obligeance de me communiquer, que les mesures qu'il a faites sur les raies

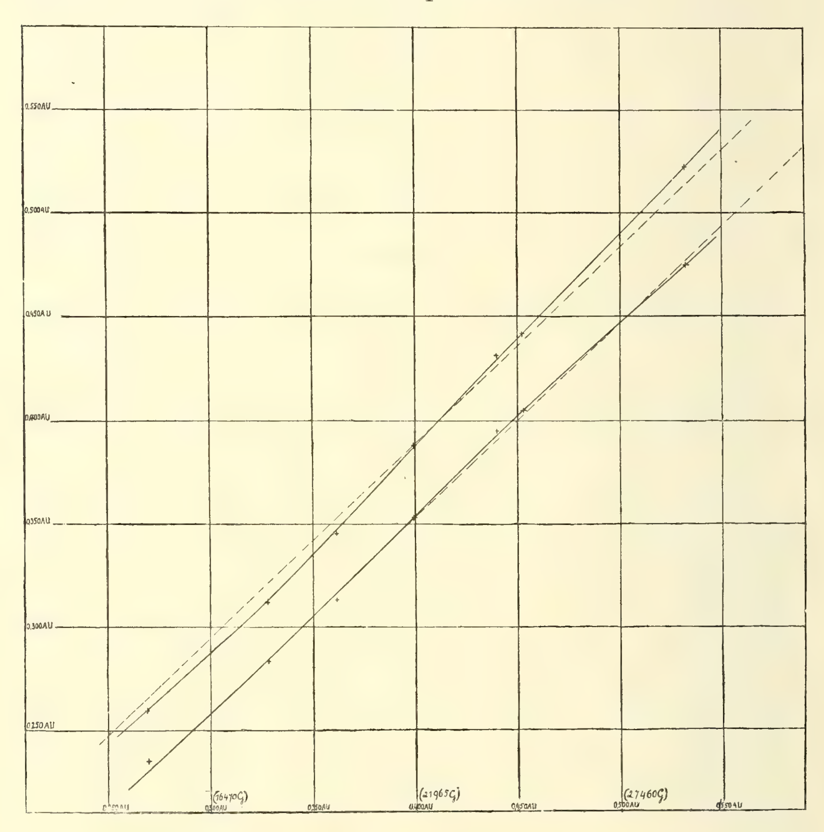
[1]) Färber, Diss. Tübingen, 1902; *Ann. d. Phys.*, 9, 886, 1902.

[2]) Weiss et Cotton, *Journ. de Phys.*, juin 1907.

[3]) Paschen, *Phys. Zeitschr.*, 8, 522, 1907.

[4]) Stettenheimer, Diss. Tübingen, 1907; *Ann. d. Phys.*, 24, 384, 1907.

du mercure, en collaboration avec M. Runge, se rapportent à un champ dont l'intensité est de 22750 Gauss, d'après les mesures de Mlle. Stettenheimer, et de 22780 Gauss d'après de mesures non encore publiées de M. Gmelin. J'ai donc fait la réduction en admettant un écart de 0,4145 u. A. dans un champ de 22765 Gauss.



6. La figure ci-dessus donne une représentation graphique des résultats obtenus. En abscisses j'ai porté la décomposition de la raie 5770 en u. A. et les intensités correspondantes du champ en Gauss; la décomposition correspondante de la raie 5791 est portée en ordonnée. Les observations consignées au tableau précédent sont représentées par des croix.

Les lignes en trait plein sont celles qui s'accordent le mieux avec les observations. Quant aux traits pointillés, voici quelle est leur signification. Si l'on prend la moyenne des 34 valeurs observées de l'asymétrie, on trouve 0,036 u. A. La droite pointillée inférieure coïncide

sur une grande étendue avec le trait plein et ne s'en écarte que fort peu pour le reste. Le trait pointillé supérieur est tracé parallèment au premier, à une distance de 36 millièmes d'unité Ångström, mesurée le long de l'ordonnée.

7. Comme résultat de ces expériences, on peut dire que pour les champs employés, dont l'intensité est comprise entre 15000 et 30000 Gauss, il existe une asymétrie qui a une grande analogie avec celle que M. Voigt a déduite de la théorie. Conformément à la théorie, mes expériences donnent que la composante située du côté du rouge est plus rapprochée de la composante centrale que celle qui est plaeée du côté du violet.

D'ailleurs au point de vue de l'*intensité* il y a aussi une asymétrie dans le sens voulu par la théorie.

Si l'on examine p. ex. l'épreuve négative originale, dont la pl. XX est un agrandissement au nonuple, ou la reproduction pl. XX elle-même, ou encore mieux les impressions sur papier photographique de l'agrandissement (29 fois) reproduit pl. XXI, fig. 1, ou cette figure 1 même, on constate une faible asymétrie. Pour bien la voir il faut tenir la figure à une assez grande distance de l'oeil, ou cacher la composante médiane au moyen d'une bandelette de papier. On ne remarque pas une pareille asymétrie dans le cas de la raie 5770 (voyez les agrandissements figg. 3 et 4, pl. XXI, des portions moyenne et extrême de cette raie).

D'un autre côté il y a un certain désaccord entre la théorie et l'observation; il paraît notamment que la grandeur de l'asymétrie n'est pas constante. Le tableau du § 4 et le tracé graphique montrent clairement que l'asymétrie diminue presque de moitié lorsque l'intensité du champ s'abaisse de 30000 à 15000 Gauss.

Il ne serait pas absolument impossible (voir § 8) qu'un erreur faite sur un des points de la ligne supérieure eût fait venir ce point sur le trait pointillé, mais il est fort peu admissible qu'une combinaison d'erreurs ait amené sur le trait plein des valeurs appartenant au trait pointillé supérieur.

On ne saurait évidemment déduire de la portion actuellement connue de la ligne supérieure si, la force magnétique diminuant, elle tend à se rapprocher asymptotiquement de la première.

8. On peut aussi se demander quelles sont les lignes droites qui représentent le mieux les systèmes de points. Pour trouver une pareille

droite on peut rendre minima la somme des carrés des distances perpendiculaires des points à la droite. On trouve ainsi l'axe principal d'inertie du système de points [1]).

Si l'on effectue ce calcul, on trouve que la droite inférieure la plus voisine des points passe par un point dont les coordonnées sont 398, 351 et a un angle d'inclinaison de $\theta_1 = 43°6'$. Pour la ligne supérieure ces nombres deviennent 398, 386 et $\theta_2 = 45°35'$.

Pour juger du degré de précision avec lequel ces droites, dont la supérieure est donc fort différente de celle tracée dans la figure, rendent les observations, j'ai dressé le tableau suivant. Les troisième et quatrième colonnes, ainsi que les sixième et septième, font connaître les erreurs qui ont été faites en abscisses et ordonnées, admettant que les droites représentent les valeurs exactes. L'indice 1 se rapporte à la droite inférieure, l'indice 2 à la supérieure.

Décomposition moyenne de 5770	Décomposition de 5791 vers le rouge	Δa_1	Δo_1	Décomposition de 5791 vers le violet	Δa_2	Δo_2
270	234	+ 1,6	— 1,8	259	+ 1,4	— 1,3
328	283	— 1,2	+ 1,4	312	— 1,6	+ 1,6
362	313	— 2,1	+ 2,2	345	— 2,0	+ 2,0
399	353	+ 0,1	— 0,1	388	0	0
440	394	+ 1,3	— 1,5	431	+ 1,0	— 0,9
453	404	+ 0,2	— 0,2	442	0	0
532	475	— 1,0	+ 1,2	523	0	0

On voit que les droites rendent parfaitement les observations, si l'on admet la possibilité d'une incertitude moyenne de 0,0013 u. A. dans les mesures relatives à la raie 5770, et de 0,0014 ou 0,0011 u. A. pour

[1]) Voir KARL PEARSON, On lines and Planes of closest Fit to Systems of Points in Space, *Phil. Mag.*, 2, 559, 1901. Il y est dit: „The best fitting straight line for a system of points in a space of any order goes through the centroid of the system' (comp. KEESOM, *Versl. Kon. Akad. Amst.*, 31 mai 1902).

les composantes côté rouge et côté violet de la raie 5791. La distribution des écarts prouve que cette incertitude est admissible.

9. On peut encore comparer un point de chaque ligne avec les résultats des mesures de MM. RUNGE et PASCHEN. Ces auteurs rapportent que la séparation de 5770 est de $+ 414 \pm 1,7$ (vers le rouge) et $- 415 \pm 1,7$ (vers le violet) dans un champ qui sépare la raie 5791 de $+ 366 \pm 6,7$ (rouge) et $- 399 \pm 6,7$ (violet); les nombres après le signe $\pm$ représentent les erreurs moyennes. Or, à l'abscisse 415 correspondent d'après nos courbes les ordonnées 368 et 403; l'accord est donc très bon.

10. En comparant la valeur particulièrement faible de l'asymétrie (0,036 u. A.) avec la largeur des lignes spectrales dans nos figures, on serait peut être tenté de conclure que l'asymétrie n'est qu'une petite fraction de la largeur d'une raie spectrale. Mais une pareille conclusion serait prématurée.

Il est vrai qu'il résulte de nos figures que les composantes extérieures ont une largeur apparente d'environ 0,19 u. A. Mais l'épreuve pour la pl. XX n'a pas été faite avec une fente infiniment étroite, car la fente avait une largeur de 0,08 mm. D'autres épreuves ont été faites avec une largeur de fente de 0,02 mm., mais même dans ces cas la raie spectrale n'est pas beaucoup moins large.

Il semble plus sûr de se servir d'une détermination faite avec un spectroscope à échelons d'un grand pouvoir résolvant, les conditions dans lesquelles se trouvait le tube à mercure étant d'ailleurs les mêmes. J'ai trouvé que la largeur de la raie spectrale était environ $^1/_{11}$ de la distance de deux ordres successifs dans l'échelon. Comme cette distance est de 0,694 u. A, dans le voisinage des raies Hg, la largeur des raies jaunes Hg dans le champ magnétique devient environ $\frac{0,694}{11} = 0,063$ u. A.

On peut encore comparer avec ce résultat une valeur que l'on peut emprunter à des déterminations de M. MICHELSON. M. MICHELSON a notamment trouvé [1]), à l'aide de l'interféromètre, que dans un champ de 10000 Gauss la division totale atteint 0,36 u. A. pour les raies jaunes du mercure. D'après la figure à la page 354 de sa communication, on voit que la largeur de la raie spectrale était un quart de la largeur du système décomposé et atteignait donc 0,09 u. A.

---

[1]) MICHELSON, *Phil. Mag.*, 45, 348, 1898.

Si l'on prend donc 0,07 u. A. comme une moyenne pour la largeur de la raie, on arrive à cette conclusion, que la grandeur de l'asymétrie trouvée est à peu près la moitié de la largeur de la raie, ou est du moins du même ordre de grandeur que cette largeur.

Explications des planches XX et XXI.

Pl. XX. Un agrandissement $^9/_1$ du négatif original représentant les raies jaunes 5791 et 5770 dans un champ hétérogène. 1 mm. correspond à 0,551 u. A.

Pl. XXI. L'épreuve originale agrandie 29 fois.

Fig. 1. Portioncentraledelaraie 5791 (pl. XX) }
Fig. 2. Portion terminale de la raie 5791 } Décompositon asymétrique.

Fig. 3. Portion centrale de la raie 5770 }
Fig. 4. Portion terminale de la raie 5770 } Décomposition symétrique.

Les lettres *r* et *v* indiquent de quels côtés se trouvent le rouge et le violet.

IV. Observation de la décomposition magnétique des raies spectrales par la méthode de Fabry et Pérot.

1. La méthode d'interférence des plaques parallèles à moitié argentées, développée avec tant d'ingéniosité par MM. Fabry et Pérot [1]), l'emporte sur tous les autres procédés spectroscopiques par la précision avec laquelle on peut satisfaire pratiquement aux conditions théoriques qui en sont la base.

La principale tâche de l'expérimentateur qui l'applique est de rendre parfaitement parallèles les deux plaques argentées entre lesquelles s'opère la réflexion.

Pour contrôler d'une façon indépendante les résultats obtenus par les recherches décrites dans le précédent chapitre, et pour étendre ces recherches à des champs peu intenses, la méthode de Fabry et Pérot me paraissait tout indiquée. Bien que je tienne pour fort peu probable que des défauts dans le réseau de Rowland soient la cause de l'asymétrie dans la décomposition, que je viens de décrire, il est cependant permis d'avoir quelque doute à ce sujet.

C'est la première fois que la méthode de Fabry et Pérot a été appliquée

---

[1]) Fabry et Pérot *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1899—1904.

à la décomposition des raies spectrales. On a même prétendu que la méthode des franges d'interférence produites par des couches argentées n'est pas applicable à ce genre de recherches. Comme empêchement capital on considère la forte déperdition de lumière dans l'appareil de MM. Fabry et Pérot. La communication suivante prouve toutefois que cet inconvénient n'est pas insurmontable.

2. Des deux façons d'appliquer la méthode des plaques parallèles, la plus simple est celle qui demande les appareils les moins coûteux et qui a été employée pour la mesure des longueurs d'onde par MM. Fabry et Pérot [1]), Lord Rayleigh [2]) et M. Eversheim [3]). On se sert alors de la forme d'appareil que l'on nomme *étalon*. La distance des plaques argentées est constante. Les plaques sont serrées contre des pièces arrondies au moyen de vis qui permettent d'exercer une pression variable. En faisant varier la pression on déforme un tout petit peu l'acier et le verre et l'on obtient le parallélisme parfait des plaques de verre, qui était déja presque atteint par le travail soigné des pièces arrondies.

3. La théorie de la comparaison des longueurs d'onde, à l'aide de cet instrument, est très simple; elle a été donnée par MM. Fabry et Pérot. Nous l'appliquerons à la décomposition des raies spectrales dans le champ magnétique, notamment au cas le plus simple, à la décomposition en un triplet.

Soit λ_0 la longueur d'onde primitive de la raie spectrale, devenue dans la suite la raie médiane du triplet. A cette longueur d'onde correspond un système d'anneaux; soit P_0 le numéro d'ordre du premier anneau du centre. Le numéro d'ordre p_0 pour le milieu est alors égal à ce nombre entier P_0, augmenté d'une fraction ε_0; de sorte que $p_0 = P_0 + \varepsilon_0$. On aura ordinairement $0 < \varepsilon_0 < 1$.

Le diamètre d'un anneau augmente en même temps que ε. Si e est l'epaisseur de la couche d'air, le numéro d'ordre du point milieu est $p_0 = \frac{2e}{\lambda_0}$. Dans une direction qui forme un angle i avec la normale à la plaque le numéro d'ordre devient $p_0 \cos i$.

Si x_0 représente en mesure angulaire le diamètre de l'anneau P_0, on

---

[1]) Fabry et Pérot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 25, janvier 1902; *C. R.*, 27 mars 1904. Fabry et Buisson, *C. R.*, 16 juillet 1906.

[2]) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 11, 685, 1906.

[3]) Eversheim, *Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr.*, 5, 152, 1907.

a $p_0 \cos \frac{1}{2} x = P_0$, si l'on observe dans le plan focal d'une lentille. Après développement du cosinus on trouve:

$$p_0 = P_0 \left(1 + \frac{x_0^2}{8}\right)$$

ou

$$\varepsilon_0 = P_0 \frac{x_0^2}{8}. \tag{1}$$

Si λ_r est la longueur d'onde de la composante externe du triplet située du côté du rouge, on aura

$$\varepsilon_r = P_r \frac{x_r^2}{8},$$

où P_r, ε_r et x_r représentent des grandeurs correspondantes aux P_0, ε_0 et x_0 de tantôt. Or, comme il faut que $\lambda_0 (P_0 + \varepsilon_0) = \lambda_r (P_r + \varepsilon_r)$, on aura

$$\lambda_r = \lambda_0 \frac{P_0}{P_r} \left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_r^2}{8}\right). \tag{2}$$

Si λ_v, P_v et x_v sont les éléments correspondants relatifs à la composante du triplet située du côté du violet,

$$\lambda_v = \lambda_0 \frac{P_0}{P_v} \left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_v^2}{8}\right). \tag{3}$$

Pour le rayonnement dans un champ magnétique, il se présente cette circonstance simplificatrice qu'en beaucoup de cas on peut faire en sorte que

$$P_0 = P_v = P_r. \tag{4}$$

Si l'on regarde le système d'anneaux correspondant à λ_0, on voit que, à mesure que la force magnétique augmente, des anneaux se détachent du système λ_0 en se mouvant, les uns vers l'extérieur, les autres vers l'intérieur. Ce sont les anneaux correspondant à λ_r qui se retrécissent; ceux qui correspondent à λ_v s'élargissent.

Le rapport de cette dilatation, et de ce rétrécissement, à la distance des anneaux λ_0 est déterminé par la valeur de p de l'étalon et par l'intensité du champ.

Ce sont de même ce p et le maximum de la force magnétique qui déterminent s'il y a de nouveaux anneaux qui apparaissent ou disparaissent au centre. Si l'on ne mesure pas le plus petit anneau, mais que l'on puisse se servir des anneaux λ_r et λ_v *qui sont issus d'un même anneau* λ_0, ε peut devenir > 1. L'équation (4) s'appliquera alors, et l'on pourra déduire λ_r et λ_v des diamètres des anneaux et de la valeur de λ_0, considérée comme donnée, mais indépendamment de la valeur exacte de l'épaisseur de la couche d'air.

Mais il est évident que la grandeur de la décomposition entre les anneaux λ_0, pour une valeur donnée de la force magnétique, sera déterminée par l'épaisseur de la couche d'air, et ce qu'on pourrait appeler „la sensibilité" du système d'anneaux pour des forces magnétiques augmentera avec l'épaisseur de la couche d'air. La largeur effective des raies spectrales soumises à l'examen fait que l'on atteint (trop tôt) une limite de cette sensibilité.

Dans certains cas il sera recommandable de choisir pour les mesures non le premier anneau mais un des suivants; mais cela ne peut donner lieu à aucune difficulté. Dans les formules P est toujours le numéro d'ordre de l'anneau mesuré.

Mais dans le cas où P_0 diffère de P_r ou P_v, la valeur de P_0 doit être connue si l'on veut faire le calcul au moyen des formules (2) et (3).

4. Outre la simplification dont je viens de parler, et qui résulte de l'équation (4), il s'en présente encore une autre dans ces recherches dans le champ magnétique. La grandeur $e = p\,\frac{\lambda}{2}$, l'épaisseur optique de la couche d'air comprise entre les deux plaques, est notamment une constante absolue.

En général cette épaisseur n'est pas indépendante de λ. Par suite du changement de phase au moment de la réflexion sur l'argent, qui varie légèrement d'une longueur d'onde à une autre, il faut que dans la comparaison de système d'anneaux diversement colorés l'épaisseur optique soit déterminée pour chaque couleur à part, ou bien qu'une correction soit apportée pour réduire toutes les valeurs à une même couleur.

Il va de soi que dans l'application que nous allons faire de la méthode il n'est question que de systèmes d'anneaux dont les longueurs d'onde diffèrent excessivement peu, de sorte que la correction en question est négligeable.

5. Les figures de la planche XXII donnent une idée de la façon dont

se présente la décomposition magnétique des raies spectrales, si l'on applique la méthode de Fabry et Pérot. Ces figures sont des agrandissements au sextuple à peu près d'épreuves négatives, obtenues au moyen d'un étalon pour lequel la distance optique était d'environ 5 mm.; la source lumineuse était un tube vide à mercure, placé dans le champ magnétique. A 16° le numéro d'ordre de Hg 5791 est environ 17266 au centre.

Le système d'anneaux fut formé dans le plan focal d'une petite lentille achromatique de 18 mm. de diamètre et 12 cm. de distance focale. Ce plan focal coïncide exactement avec le plan dans lequel se trouve la fente d'un petit spectroscope. Pour une fente large chaque raie spectrale prend la forme d'un rectangle sur lequel se dessinent les anneaux. La partie du spectre représentée dans les figures est celle des deux raies jaunes et de la raie verte du mercure. Dans la fig. 1 on voit que les deux rectangles correspondant aux deux raies jaunes se superposent en partie. La raie verte est fortement surexposée. Je l'ai reproduite pour donner une idée de la dispersion employée. Le champ magnétique dans lequel les épreuves des figures 1 et 2 ont été faites était d'environ 5000 Gauss.

Le phénomène présenté au spectroscope par le système des anneaux qui se déplacent lorsque la force magnétique augmente lentement est très beau.

On voit donc d'abord les anneaux λ_r et λ_v se rapprocher l'un de l'autre, se recouvrir mutuellement, puis aller en s'écartant, coïncider avec l'anneau suivant λ_0 pour un champ d'environ 15000 Gauss, le dépasser, et ainsi de suite.

Pour des mesures relatives aux raies jaunes on doit se servir d'épreuves faites avec une fente étroite, comme la fig. 2. Dans cette deuxième épreuve la température était un peu différente de ce qu'elle était pour la fig. 1.

6. Pour effectuer les mesures, que je décrirai dans un autre chapitre, on peut se servir de la méthode des diamètres, qui fut brièvement exposée ci-dessus (§ 3); mais on peut également recourir à la *méthode des coïncidences* [1]), qui consiste à determiner les valeurs de la force magnétique pour lesquelles λ_r coïncide avec λ_v ou λ_r et λ_v avec λ_0.

Voici comment MM. Fabry et Pérot [1]) résument les difficultés que l'on rencontre en appliquant la méthode des coïncidences à la comparaison de longueurs d'onde:

---

[1]) Fabry et Pérot, *Ann. d. Chim. et de Phys.*, 25, 12, 1902.

„Même avec ce perfectionnement, la méthode présentait des inconvénients assez graves:

1°. La nécessité d'éclairer simultanément l'appareil par les deux sources entraîne des pertes de lumière assez importantes;

2°. Les coïncidences ne sont bien observables que lorsque les deux systèmes d'anneaux ont des éclats comparables, et cette condition n'est pas toujours facile à réaliser;

3°. La recherche de la coïncidence entraîne toujours des tâtonnements et l'on n'est jamais sûr (lorsque la période est courte) d'en rencontrer une qui soit exacte."

Dans l'application de la méthode au rayonnement dans le champ magnétique, les inconvénients 1° et 2° n'existent pas, et en faisant varier l'intensité de courant dans l'électro-aimant on peut produire la coïncidence avec une précision aussi grande que l'on veut, de sorte que l'inconvénient 3° tombe aussi.

7. Enfin, je voudrais encore communiquer quelques détails relatifs aux instruments exployés.

L'étalon de 5 mm. a été monté par M. Jobin. De même les plaques argentées dont les faces internes sont exactement planes. Les faces externes ne devaient pas être travaillées avec le même soin; elles font un angle de 1′ avec les faces internes. L'image d'un tube à vide, agrandie 4 fois, fut projetée sur l'étalon à l'aide d'une lentille achromatique dont la distance focale était de 12 cm. Tous les appareils optiques étaient montés sur une pièce en I et étaient par là rendus solidaires.

Les figures prouvent que pour l'étude du rayonnement des raies jaunes du mercure dans le champ magnétique il n'y aurait aucun avantage à employer un étalon dont l'épaisseur optique de la couche d'air serait plus grande. Au contraire, la largeur effective des raies jaunes dans le champ magnétique est si grande, que les limites d'application de la méthode sont presque atteintes dans ce cas.

V. Examen de la dissymétrie de la décomposition magnétique des raies spectrales par la méthode de Fabry et Pérot.

1. Dans le chapitre III je me suis servi d'une méthode, que j'ai appelée la méthode du champ hétérogène, pour examiner l'asymétrie qui peut se présenter dans les triplets, d'après les prévisions théoriques de M. Voigt [1]). Un simple coup d'œil jeté sur la planche XXI suffit déjà pour se convaincre que la conclusion de M. Voigt, savoir que la composante du triplet située du côté du rouge doit être un peu plus rapprochée de la composante médiane que celle qui est située du côté du violet, paraît confirmée par l'observation.

Afin de lever le doute qui pourrait encore exister relativement à l'exactitude de ce résultat expérimental, il me parut désirable de continuer les recherches par une voie indépendante de la méthode de Rowland.

On a vu au chapitre IV que les plaques parallèles à moitié argentées de MM. Fabry et Pérot permettent d'observer la décomposition des raies spectrales dans un champ magnétique.

En faisant usage du dispositif dans lequel la distance des plaques reste constante, l'étalon, on peut encore comparer de deux façons la longeur d'onde de la raie primitive avec celles des composantes formées par le champ magnétique.

On peut d'abord mesurer les diamètres des anneaux d'interférence produits dans un champ d'intensité déterminée. La combinaison des mesures relatives à des anneaux issus d'un même anneau avec celles relatives à la raie primitive, donne lieu à des calculs très simples, ainsi que je l'ai fait remarquer au précédent chapitre; la connaissance du numéro d'ordre des anneaux est même inutile, comme nous l'avons vu.

2. Mais on peut aussi recourir à la méthode des coïncidences et régler la force magnétique de telle sorte qu'un anneau qui s'élargit par augmentation de l'intensité magnétique coïncide avec un anneau qui se rétrécit.

Dans cette coïncidence les anneaux qui correspondent à la composante du côté du rouge se superposent à ceux qui proviennent d'une

---

[1]) Voir encore une communication récente de M. Voigt, *Phys. Zeitschr.*, 9, 122, 1908.

composante du côté du violet. L'intensité des anneaux coïncidents n'est alors que faiblement inférieure à celle des anneaux primitifs, ce qui paraît avantageux pour la précision des mesures.

Si λ_0 est la longueur d'onde de la composante moyenne du triplet, λ_r celle de la composante côté rouge, λ_v celle de la composante côté violet, on peut, sans connaître les valeurs des numéros d'ordre des anneaux, effectuer le calcul en opérant comme suit.

En général, si P_0, P_r, P_v représentent les numéros d'ordre des anneaux, x_0, x_r et x_v les diamètres (en mesure angulaire), on a

$$\lambda_r = \lambda_0 \frac{P_0}{P_r}\left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_r^2}{8}\right)$$

$$\lambda_v = \lambda_0 \frac{P_0}{P_v}\left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_v^2}{8}\right).$$

Si la force magnétique augmente, un anneau qui se rétrécit correspond à λ_r, un anneau qui s'élargit à λ_v. Ainsi que je l'ai dit plus haut on peut, dans la décomposition produite par le champ magnétique, prendre $P_0 = P_r$ ou $P_0 = P_v$, pourvu que les anneaux λ_r et λ_v soient issus d'un même anneau λ_0.

Dans la méthode par coïncidence on opère donc le plus simplement en considérant l'anneau produit par coïncidence, tantôt comme un anneau λ_v provenant d'un anneau λ_0 plus petit, tantôt comme un anneau λ_r provenant d'un anneau λ_0 plus grand.

En mesurant trois anneaux, notamment celui produit par la coïncidence des anneaux pour λ_r et λ_v (diamètre $x_c = x_r = x_v$), puis l'anneau plus grand dont le diamètre est x_0, et enfin l'anneau plus petit dont le diamètre est x_0', on obtient le résultat par les simples formules

$$\lambda_r = \lambda_0 \left(1 + \frac{x_0^2}{8} - \frac{x_c^2}{8}\right)$$

et

$$\lambda_v = \lambda_0 \left(1 + \frac{x_0'^2}{8} - \frac{x_c^2}{8}\right).$$

3. Je me suis servi de cette méthode des coïncidences pour observer la décomposition des raies jaunes du mercure 5791 et 5770, à l'aide d'un étalon pour lequel la distance des plaques argentées était de 5 mm.

Le système d'anneaux se formait dans le plan focal d'une petite lentille

achromatique de 18 mm. de diamètre et 12 cm. de distance focale. Ce plan focal coïncidait exactement avec le plan de la fente d'un spectroscope à prisme. La fente était rendue suffisamment étroite pour que les deux raies jaunes du mercure pussent être observées séparément. La planche XXIII reproduit des épreuves negatives obtenues, d'abord dans un champ nul, puis au moment de la première coïncidence (superposition des anneaux pour λ_r et λ_v), en troisième lieu à la deuxième coïncidence, où les anneaux λ_r et λ_v se confondent avec λ_0. L'épreuve suppose que la coïncidence a lieu pour 5770, mais elle se distingue à peine de celle que l'on aurait obtenue si la coïncidence avait été obtenue pour 5791.

En faisant des mesures sur six négatifs donnant la première coïncidence, j'ai trouvé qu'une séparation de 0,166 u. A. pour la raie 5770 correspondait, pour la raie 5791, à une séparation de 0,160 u. A. vers le rouge et 0,177 u. A. vers le violet.

Or, d'après les données mentionnées au § 4 du chapitre III, une séparation de 0,166 u. A. répond à une intensité du champ de 9130 Gauss.

Si l'on considère l'asymétrie comme la grandeur à mesurer, il résulte des nombres donnés que cette asymétrie atteint 0,017 u. A. Une discussion des erreurs systématiques à craindre apprit que les valeurs 0,015 et 0,019 u. A. sont parfaitement possibles, mais que les valeurs 0,011 et 0,023 sont déjà fort peu probables.

Quelques mesures effectuées par la méthode des diamètres indiquèrent que la précision obtenue par cette méthode serait un peu plus grande que celle que nous venons d'atteindre. Mais cette dernière précision s'accorde parfaitement avec celle que MM. Fabry et Pérot [1]) considèrent comme possible dans un cas comme le nôtre.

Nos expériences, faites par la méthode des plaques argentées, prouvent certainement deux choses, d'abord que les résultats relatifs à la division asymétrique, obtenus antérieurement par la méthode de Rowland, sont réels; en second lieu que cette asymétrie subsiste dans des champs peu intenses, et qu'elle a la valeur que l'on s'attendrait à trouver, si l'on pouvait admettre une proportionnalité approchée entre l'intensité du champ et la valeur de l'asymétrie.

---

[1]) Fabry et Pérot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, janv. 1902.

VI. Détermination de la charge totale des électrons.

1. Si nous admettons comme démontrées l'existence et la nature de la décomposition asymétrique, conformément à la théorie de Voigt, il est sans doute intéressant d'exprimer le résultat obtenu dans le langage de la théorie des électrons.

M. Lorentz a déduit [1]) les équations de M. Voigt de la théorie des électrons, ou plutôt il en a déduit un système d'équations qui reviennent au même. Si l'on appelle H l'intensité du champ magnétique, λ la longueur d'onde, $\delta\lambda_1$ et $\delta\lambda_2$ les différences entre la longueur d'onde de la composante moyenne et celles des composantes situées respectivement du côté du violet et du côté du rouge, enfin V la vitesse de la lumière dans l'éther et $\frac{e}{m}$ le rapport bien connu entre la charge et la masse, on a, d'après M. Lorentz,

$$\frac{e}{m} = \frac{4\pi V}{H\lambda^2} \sqrt{\delta\lambda_1 . \delta\lambda_2}. \qquad (1)$$

Pour $\delta\lambda_1 = \delta\lambda_2$ cette formule se transforme en la relation bien connue, d'où l'on a déduit pour la première fois le rapport $\frac{e}{m}$. On trouve ainsi ce rapport en unités électromagnétiques.

Si N est le nombre de molécules par unité de volume, on a en outre, suivant M. Lorentz,

$$Ne = \frac{H}{2\lambda V} \frac{\delta\lambda_1 - \delta\lambda_2}{\sqrt{\delta\lambda_1 . \delta\lambda_2}}, \qquad (2)$$

une formule qui a déja été communiquée par MM. Gehrcke et von Baeyer [2]).

Si l'on veut effectuer le calcul au moyen de mes observations sur l'asymétrie (§ 4 du chap III et § 3 du chap V), on se heurte à une difficulté. Comme j'ai trouvé que l'asymétrie varie avec l'inténsité du champ, il resulte de (2) qu'il doit en être de même de Ne, puisque H et $\sqrt{\delta\lambda_1 . \delta\lambda_2}$ varient presque proportionnellement.

---

1) Lorentz, Rapports présentés au congrès international de physique, 1900.

2) Gehrcke u. v. Baeyer, *Verhandl. deutsch. physik. Gesellsch.*, 7, 401, 1906.

Or une augmentation de Ne, c. à d. du nombre des particules lumineuses par unité de volume, doit se révéler par l'intensité lumineuse dans le tube à vide. C'est effectivement ce qui a lieu, comme on le reconnaît à la planche XXI. Nous devons donc conclure que la vapeur mercurielle lumineuse ne se trouvait pas dans les mêmes conditions dans toutes les parties du tube de Geissler, placé dans le champ hétérogène.

Aussi peut-on fort bien admettre avec M. Voigt [1]) que le changement dans la grandeur de l'asymétrie doit être attribué aux circonstances différentes dans lesquelles se trouve la vapeur lumineuse.

2. Voici maintenant quels sont les résultats auxquels conduit le calcul, effectué suivant (1) et (2) à l'aide des mes observations relatives à la raie 5791.

Raie du mercure 5791.

$\frac{e}{m}$	Ne	Décomposition moyenne 5770	H
$1{,}92 \times 10^7$	$8{,}10 \times 10^{-4}$	0,532 u. A.	29220
1,92	6,24	0,440 „	24140
1,90	5,97	0,399 „	21910
1,87	5,03	0,328 „	18020
1,87	4,33	0,270 „	14800
(2,07	4,58	0,166 „	9130)

La dernière ligne de ce tableau se rapporte aux observations mentionnées au chap. V, § 3.

En divisant les nombres de la deuxième colonne par ceux de la première, on trouve que $4 . 10^{-11}$ à $2 . 10^{-11}$ gr. par cm^3. participent au mouvement. En prenant, avec M. J. J. Thomson, pour e la valeur $1{,}1 . 10^{-20}$, on peut calculer le nombre N. On trouve ainsi que le nombre d'électrons par unité de volume qui produisent le rayonnement de la raie du mercure 5791 dans un tube de Geissler est de 8.10^{16} à 4.10^{16}, suivant la force magnétique.

Si l'on tient compte de ce que la température du tube à vide peut être évaluée à 100° ou 120° dans ces expériences, ce qui correspond d'après M. Hertz à des tensions de vapeur de mercure de 0,29 à 0,78

[1]) Voigt, *Physik. Zeitschr.*, 9, 120, 1908.

mm., on arrive à cette conclusion, que le nombre des électrons qui participent à l'émission de la raie 5791 est du même ordre de grandeur que le nombre des atomes.

Un pareil résultat est parfaitement acceptable et on pourrait même trouver tout naturel que tous les atomes à la fois participent à l'émission. Il est néanmoins intéressant de comparer avec ce résultat ceux obtenus par M. Hallo [1]) dans ses recherches sur la rotation magnétique du plan de polarisation dans la vapeur de sodium, et par M. Geest [2]) sur la double réfraction magnétique dans la même substance, ainsi qu'avec les résultats de M. Jean Becquerel, dans ses recherches remarquables sur la façon dont la tysonite et d'autres cristaux se conduisent à basse température, dans un champ magnétique.

Tous ces physiciens arrivent à ce résultat que, pour les substances qu'ils ont examinées, un petit nombre seulement des atomes participent, à un instant donné, à l'émission ou à l'absorption.

Rien ne s'oppose évidemment à admettre que dans un tube de Geissler les circonstances sont tout autres, et que dans un tube à vide le nombre des atomes qui vibrent à un moment donné est très grand.

VII. Asymétrie dans les raies du tungstène et du molybdène.

Ce ne sont pas seulement les raies du mercure et du fer, que j'ai examinées moi-même, qui offrent des triplets asymétriques dans le champ magnétique, mais d'autres substances encore font de même. Je dois à la bienveillance de M. Voigt quelques exemples d'asymétrie particulièrement forte, trouvés par M. Jack, au laboratoire de Göttingue, dans les spectres du tungstène et du molybdène. Dans le tableau ci après les longueurs d'onde sont données en unités Ångström, les écartements en mm , tels qu'ils ont été mesurés sur les plaques. Mais cela suffit pour la connaissance de l'asymétrie relative.

Quelques raies offrent une asymétrie dans laquelle c'est la composante du côté du rouge qui est la plus écartée. Mais, d'après les remar-

1) Hallo, ces *Archives*, (2), 10, 148, 1905.

2) Geest, ces *Archives*, (2), 10, 291, 1905.

3) Voir en particulier Jean Becquerel, Influence des variations de température sur la dispersion, *Le Radium*, 1907.

Substance	Longueur d'onde (λ)	Ecartement en mm. [— vers violet + „ rouge]	Intensité	Sub-stance	Longueur d'onde (λ)	Ecartement en mm. [— vers violet + „ rouge]	Intensité
Tungstène		— ,1474	4	Tung-stène		— ,1559	3
	2488,89	0	3		2856,20	0	1
		+ ,1155	4			+ ,1375	3
		— ,1458	3			— ,2892	6
	2522,14	0	2		3049,80	0	2
		+ ,1172	3			+ ,2519	6
		— ,1524	3			— ,1590	8
	2555,23	0	2		3311,53	0	10
		+ ,1140	3			+ ,1814	8
		— ,1281	3			— ,1239	3
	2580,63	0	2		3361,25	0	4
		+ ,1012	3			+ ,1394	3
		— ,1487	3			— ,0780	6
	2606,50	0	2	Une ombre du côté violet de la composante vers le violet, mais pas d'autres raies pouvant donner la composante	*3373,88	0	6
		+ ,1553	3			+ ,0923	4
		— ,1353	3			— ,0844	6
	2633,24	0	1		*3413,09	0	6
		+ ,1010	3			+ ,1080	6
		— ,1695	5			— ,0687	6
	2697,81	0	3		*3429,79	0	6
		+ ,1498	5			+ ,0837	3
		— ,1769	4			— ,0770	3
	2774,12	0	2		3448,96	0	3
		+ ,1332	4			+ ,0879	1
		— ,1530	4			— ,2324	3
	2774,60	0	2		4022,27	0	8
		+ ,1364	4			+ ,2032	3
		— ,1720 } 889	2			— ,5339	1
		— ,0831 }	2			— ,1235	2
	2792,85	0	2		4298,55	0	2
		+ ,0828 } 759	2			+ ,1242	2
		+ ,1586 }	2			+ ,4561	1
						— ,2224	10
				Mo-lyb-dène	2672,93	0	5
						+ ,1674	10

ques de M. JACK, on n'est pas tout à fait certain si dans ces cas on n'a pas affaire à des raies plus compliquées.

Je ferai remarquer du reste que, d'après ce qui a été dit au chap. II, les intensités données n'ont qu'une signification relative.

VIII. OBSERVATION DANS LA DIRECTION DES LIGNES DE FORCE MAGNÉTIQUES.

D'après la théorie élementaire, dans la direction de la force magnétique les deux composantes du doublet doivent être placées symétriquement par rapport à la raie primitive. Au moment où je me proposais d'examiner ce point, un examen qu'on tiendrait peut-être pour presque inutile, je fis une observation qui ne s'accordait pas avec une situation symétrique des composantes du doublet.

En observant le doublet, dont les raies étaient claires et nettes, je vis notamment, pour la raie 5791 aussi bien que pour 5770, une raie fine et excessivement faible entre les deux composantes. Pour 5770 cette petite raie paraissait se trouver exactement entre les composantes du doublet, par contre, pour 5791 elle paraissait déplacée du côté du rouge.

Ces faibles raies proviennent évidemment de lumière qui est émise à peu près perpendiculairement à la direction de la force magnétique, et est réfléchie sur la paroi intérieure du capillaire du tube de Geissler. En examinant le néon, M. LOHMANN [1]) observa un trouble analogue, mais parfaitement symétrique. Je reconnus que la faible raie était linéairement polarisée.

L'image toute entière présentait, sauf les rapports d'intensité et le caractère de la polarisation, une analogie frappante avec ce que l'on observe dans une direction perpendiculaire à la force magnétique. Il ne me fut pas possible de photographier la faible raie lumineuse en même temps que les deux raies du doublet.

Je résolus maintenant d'introduire dans le champ, en même temps que le doublet, la raie primitive, non soumise à l'influence magnétique.

---

[1]) LOHMAN, Beiträge zur Kenntniss des ZEEMAN-Phänomens, Dissertation, Halle a. d. S., 1907, p. 62. *Zeitschr. f. Wissensch. Phot.*, Bd. 6, Heft 1 u. 2, 1908

On sait que dans des mesures spectroscopiques il y a une quantité de sources d'erreur lorsqu'on emploie un spectre de comparaison, surtout si l'on désire atteindre une grande précision. Aussi M. KAYSER [1]) considère-t-il comme la méthode la plus digne de confiance celle qui consiste à produire dans la source même les raies dont on a besoin pour la comparaison. Dans notre cas cela est évidemment impossible.

Le déplacement latéral que la raie lumineuse subit dans le tube à vide sous l'influence de la force magnétique fait que, même si la position du tube ne change pas, une épreuve faite en dehors du champ magnétique ne peut pas être comparée sans plus avec une autre faite dans le champ.

C'est pourquoi j'ai cru que le mieux était d'analyser, en même temps que la lumière émise par le tube placé entre les pôles, celle d'un petit tube placé sur le côté, réfléchie par un miroir argenté à moitié. Mais, vu la grande précision que je désirais obtenir, la comparaison ne réussit qu'imparfaitement. Il semblait parfois possible d'obtenir en même temps pour 5770 et 5791 une position symétrique de la raie lumineuse fournie par la source lumineuse primitive. Mais je ne puis donner à ce résultat qu'une importance médiocre. On devrait donc conclure à un déplacement de la ligne médiane du triplet du côté du rouge. Ces expériences soulevèrent toutefois cette question :

La raie médiane d'un triplet a-t-elle la même longueur d'onde que la raie primitive?

On peut être certain d'avance que le changement de longueur d'onde, s'il existe, sera excessivement faible, puisqu'aucun des physiciens qui se sont occupés de l'examen du rayonnement dans un champ magnétique n'a constaté, à ma connaissance, des phénomènes qui tendraient à résoudre la question dans l'affirmative.

Pourtant, quelques observations faites à l'aide d'un spectroscope à échelons m'ont fait voir que diverses raies spectrales, et parmi elles les raies du mercure si souvent examinées, subissent, sous l'influence d'un champ magnétique intense, des déplacements de l'ordre de 6 à 10 millièmes d'unité Ångström, quelquefois du côté du rouge. Il me semble que la question est suffisamment importante pour être examinée séparément.

---

[1]) KAYSER, Handbuch der Spectroscopie, I, p. 732.

ÉQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES BINAIRES,

PAR

PH. KOHNSTAMM.

I. Sur la forme de la courbe des trois phases solide-liquide-gaz pour un système binaire.

En m'occupant de la forme de la courbe des trois phases solide-liquide-gaz et des questions connexes des équilibres métastables et instables solide-fluide, je suis arrivé au sujet de quelques points à des conclusions différentes de ce que l'on trouve chez les auteurs qui traitent ces questions. Je crois bien faire en exposant brièvement les points sur lesquels porte le désaccord.

Le premier point est la forme de la courbe des trois phases solide-liquide-gaz, dans le cas ou une des composantes, notamment la moins volatile, est solide. A ce propos on dit que la courbe doit toujours présenter un maximum de pression [1]), et qu'en même temps elle doit offrir un maximum de température [2]), si la substance solide fond, comme d'ordinaire, en augmentant de volume. Cette dernière remarque est la généralisation d'une présomption, exprimée par M. van der Waals [3]), à propos de la courbe éther-anthraquinone. Or, ces considérations ne sont valables que moyennant certaines hypothèses relatives à la grandeur de la différence du degré de volatilité des deux composantes. C'est ce qui résulte directement de l'équation différentielle de la courbe des trois phases, donnée par M. van der Waals [4]),

---

[1]) Bakhuis Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte, II, p. 331.

[2]) Smits. *Versl. Kon. Akad. Amst.*, 14, 187, 1905; *Zeitschr. phys. Ch.*, 52, 498, 1906.

[3]) Ces *Archives*, (2), 9, 173, 1904.

[4]) Ces *Archives*, (2), 1, 87, 1897.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_v - \eta_s - \frac{x_v}{x_l}(\eta_l - \eta_s)}{v_v - v_s - \frac{x_v}{x_l}(v_l - v_s)}, \qquad (1)$$

où η, x et v représentent respectivement l'entropie, la composition et le volume des phases coexistantes, les indices v, l, s indiquant respectivement qu'il s'agit des phases vapeur, liquide ou solide. x_s ne figure pas dans cette équation, puisque nous admettons que la phase solide est la 1ère composante elle-même, de sorte que $x_s = 0$. On voit qu'il y a un maximum de pression si le numérateur peut s'annuller, et un maximum de température si le dénominateur peut devenir égal à zéro. Or, $\eta_v - \eta_s > \eta_l - \eta_s$ et $v_v - v_s > v_l - v_s$; les deux circonstances ne se présentent donc que si $x_v > x_l$, c. à d. si la composante qui ne forme pas la phase solide (nous avons posé en effet $x_s = 0$) est plus fortement représentée dans la vapeur que dans le liquide. En d'autres termes, ainsi que nous venons de le dire, les points cherchés n'existent que sur la courbe de trois phases où la phase solide est la moins volatile [1]). Mais pour savoir si les deux points existent réellement, nous devons connaître la valeur de $lim\left(\frac{x_v}{x_l}\right)_{x=0}$. Si cette valeur est égale à l'infini nous obtenons, pour $x = 0$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_l - \eta_s}{v_l - v_s},$$

ce qui est l'inclinaison de la courbe de fusion. Dans ce cas nous avons à la fois un maximum de pression et un maximum de température, du moins si comme d'ordinaire la substance augmente de volume par fusion. C'est ce que M. VAN DER WAALS prétendait dans sa remarque, mentionnée tantôt, relative à l'éther et l'anthraquinone; mais, si $lim\left(\frac{x_v}{v_l}\right)_{x=0}$ n'est pas égal à l'infini, la conclusion tombe, et alors c'est la valeur que

$$v_v - v_s - \frac{x_v}{x_l}(v_l - v_s)$$

---

[1]) Nous admettons ici évidemment qu'il n'y a pas de maximum de tension de vapeur; car s'il y en avait un les points en question pourraient exister sur les *deux* courbes de trois phases.

prend pour $x = 0$ qui détermine s'il y a oui ou non un maximum de température; si la différence de volatilité, mesurée par le rapport $\frac{x_v}{x_l}$, n'était pas assez grande pour que cette expression devînt négative à la limite, il n'y aurait pas de maximum, même si $v_l > v_s$.

Mais pour le moment il n'y a pas moyen de répondre avec certitude à la question de savoir si beaucoup de systèmes présentent un pareil maximum. Il nous faudrait pour cela beaucoup de données dont nous ne disposons pas encore pour le moment; mais il est probable que ce n'est que dans des cas extrêmes que la volatilité des composantes différera suffisamment pour qu'on puisse s'attendre à observer un maximum de température. Pour que ce maximum existe encore tout juste au triple-point de la composante solide, il faut évidemment

$$\frac{x_v}{x_l}\frac{v_l - v_s}{v_v - v_s} = 1.$$

Or, la première donnée qu'il nous faudrait, ce serait le rapport de v_l à v_s, c. à d. le changement de volume par fusion. Mais il semble qu'à ce sujet les données soient encore peu précises; j'en ai trouvé quelques-unes dans le Handbuch de WINKELMANN [1]) et chez BAKHUIS ROOZEBOOM [2]); les tables de LANDOLT et BÖRNSTEIN n'en mentionnent pas. Les nombres que j'ai trouvés confirment, ce que l'on pouvait d'ailleurs prévoir a priori, que les dilatations relatives ne sont pas bien fortes; dans les cas les plus favorables elles dépassent à peine 10 %, et pour la plupart des substances elles sont bien plus faibles. Prenons donc 10 % comme base; nous admettons ainsi, dans la plupart des cas, une valeur trop forte, donc désavantageuse pour notre démonstration. Avec cette valeur la condition devient (en négligeant v_l vis à vis de v_v)

$$\frac{x_d}{x_l}\frac{v_l}{v_v} = 10.$$

Nous devons maintenant tâcher d'évaluer grossièrement le rapport entre le volume liquide et le volume gazeux au triple-point. Si la tension de vapeur au triple-point était de l'ordre d'une atmosphère, ce rapport serait à peu près de l'ordre 1000. Mais la tension de vapeur

[1]) II, 2 p. 612. 2e édition p. 775.
[2]) l. c., I, p. 89.

est presque toujours notablement plus faible, car pour presque tous les corps le point de fusion est bien plus bas que le point d'ébullition. Si nous admettons que le triple-point correspond à une température d'environ $^1/_2\, T_k$, la formule bien connue

$$-\log \frac{p_c}{p_k} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right).$$

nous permet de calculer l'ordre de grandeur de la tension de vapeur.

Prenant $f = 7$ nous en tirons, pour $T = {}^1/_2\, T_k$, $\log \frac{p_c}{p_k} = -7$ ou $p_c = \frac{p_k}{1000}$. Posant $p_k = 100$ atm. [1]), nous trouvons que p_c est de l'ordre de 0,1 atm. Nous pouvons donc dire en toute sécurité qu'en général $\frac{v_l}{v_v}$ est plus petit que 0,0001. L'existence d'un maximum de température exige donc au moins que

$$\frac{x_v}{x_l} = 10^5 \text{ ou } \log \frac{x_v}{x_l} = 11{,}5.$$

Mais, d'après une formule que M. van der Waals a déduite à diverses reprises [2]), on a, pour de basses températures (une condition qui est certainement remplie ici):

$$\log \frac{x_l}{1-x} \frac{1-x_v}{x_v} = \left(\frac{f}{m} - 1\right) \frac{dT_k}{T_k\, dx} + \frac{1}{b} \frac{db}{dx},$$

ou bien, à la limite, où $\frac{1-x_v}{1-x_l} = 1$,

$$\log \frac{x}{x_v} = \left(\frac{f}{m} - 1\right) \frac{dT_k}{T_k\, dx} + \frac{1}{b} \frac{db}{dx}. \qquad (2)$$

Il est clair que tout dépend du premier terme, car dans le cas limite où le b de l'autre composante serait nul le second terme n'atteint encore

---

[1]) Les tables de Landolt et Börnstein ne donnent que deux substances, l'ammoniac et l'eau, pour lesquelles la valeur de p_k est plus élevée; la grande majorité des substances ont une pression critique plus basse, surtout les substances volatiles, que nous avons en vue ici.

[2]) Voir e. a. ces *Archives*, (2), 10, 117, 1905.

que la valeur -1. Le second terme peut même devenir positif et abaisser la valeur du 2[d] membre.

La plus grande difficulté dans notre calcul provient de ce que nous ignorons de quelle manière T_k varie avec x, ou plutôt de ce qu'il n'y a pas moyen de donner une règle générale pour cette variation, puisqu'elle dépend, dans chaque cas particulier, des propriétés spéciales du mélange en question, notamment de la grandeur a_{12}, que pour le moment nous ne pouvons pas encore exprimer au moyen des grandeurs caractéristiques des composantes [1]). Il ne serait donc certainement pas permis de vouloir déduire des résultats généraux pour tous les systèmes possibles. Mais nous désirons tout simplement connaître l'allure de T_k dans les cas où la différence de volatilité des composantes est très considérable, et dans ces cas il n'est probablement pas trop inexact de supposer que la ligne qui représente T_k comme fonction de x ne s'écarte pas fort d'une ligne droite [2]). Dans cette hypothèse nous pouvons remplacer $\frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx}$ par $\frac{(T_k)_2-(T_k)_1}{(T_k)_1}$. Or, comme nous avons déjà supposé que $\frac{f}{m}=14$, $\frac{(T_k)_2-(T_k)_1}{(T_k)_2}$ ne peut pas s'écarter fort de 0,9 en valeur absolue pour que $log\,\frac{x_v}{x_l}$ ne descende pas au-dessous de la valeur voulue 11,5; ou bien, en d'autres termes, pour qu'un maximum de tempéra-

[1]) Les propriétés du mélange éther-chloroforme m'ont déjà conduit à rejeter, comme formule générale, la relation $a_{12}{}^2=a_1a_2$ de GALITZINE-BERTHELOT (voir *Versl. Kon. Akad. Amst.*, 10, 667, 1901). Non seulement on trouverait aisément d'autres exemples qui seraient en contradiction avec cette règle (voir p. ex. les dissertations de M. QUINT, p. 44, et de M. GERRITS, p. 68), mais en outre, — et c'est là peut être la plus forte objection —, en admettant cette relation on rompt d'une façon tout à fait arbitraire la continuité de la figure des isobares (voir la planche I de ce tome des *Archives*), en écartant une bande moyenne située à la gauche de l'asymptote, tandis que l'on admet comme possibles les bandes à gauche et à droite de cette bande moyenne. En effet, si $a_{12}=\sqrt{a_1a_2}$, on ne pourrait jamais avoir $\frac{da}{dx}=0$ en aucun système; et cela se présente précisément dans cette bande moyenne. Le système étudié par M. QUINT donne un exemple de l'existence du cas $\frac{da}{dx}=0$; la valeur de a_{12} est plus petite que celle de a pour les deux composantes.

[2]) Voir VAN DER WAALS, ces *Archives*, (2), 11, 116, 1906.

ture soit atteint, il faut que la température critique d'une des composantes soit environ 10 fois plus élevée que celle de l'autre. Un système dont l'hydrogène est une des composantes présentera donc probablement le maximum de température, si l'autre composante a son point critique au-dessus de 0°; mais, si la composante la plus volatile est de l'oxygène ou de l'azote, on aura déjà plus de difficulté à trouver une autre composante, puisque celle-ci devra avoir son point critique vers 1000° ou 1350°. Si la composante volatile était de l'éther, l'autre devrait avoir une température critique de 4500°.

Cette conclusion est très peu modifiée si nous admettons que la température du point de fusion est non pas la moitié mais le tiers de la température critique, comme c'est le cas pour un grand nombre de substances dont la température critique et la température de fusion sont connues. En effet, le second membre de l'équation (2) devient par là plus grand, il est vrai, donc aussi $\frac{x_v}{x_l}$, mais $\frac{v_v}{v_l}$ croît dans la même proportion, de sorte que le rapport des deux grandeurs ne change pas. C'est ce qu'on reconnaît le mieux en mettant la condition sous laquelle il y a un maximum de température sous la forme:

$$\frac{x_l}{x_v}\frac{v_v}{v_l} < 0{,}1 \text{ ou } \log\frac{x_l}{x_v} + \log v_v - \log v_l < \log 0{,}1.$$

Pour $\log\frac{x_l}{x_v}$ nous pouvons substituer la valeur tirée de l'équation [1]):

$$\log\frac{x_l}{1-x_l}\frac{1-x_v}{x_v} = \frac{f}{T}\frac{dT_k}{dx} - \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx},$$

et pour $\log v_v$ nous pouvons écrire:

$$\log v_v = \log\frac{MRT}{p_c} = \log MRT + f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) - \log p_k,$$

de sorte que la condition devient:

$$\frac{m}{f}\left\{1 + \frac{dT_k}{T\,dx}\right\} - \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx} - \log p_k - \log v_l - f + \log MRT < \log 0{,}1.$$

1) Ces *Archives*, (2), 10, 114, 1905.

Une augmentation de T n'influera donc que sur le premier terme et sur le terme *log MRT*, et la variation logarithmique de ce dernier sera certainement moindre que la variation du premier. Or, ce terme augmente lorsque T diminue, de sorte que, si l'inégalité n'est pas satisfaite pour $T = \frac{1}{2} T_k$, elle ne le sera certainement pas pour $T = \frac{1}{3} T_k$.

Il serait pourtant trop risqué de prétendre qu'il est ainsi établi avec certitude que p. ex. dans le système éther-anthraquinone il ne peut pas se présenter de maximum de température sur la ligne des trois phases. Nous avons en effet dû admettre que la relation entre T_k et x était linéaire, et bien que cette hypothèse soit assez probable dans le cas où les températures critiques sont fort différentes, dans le cas de substances plus voisines, comme l'éther et l'anthraquinone, il y a lieu de s'attendre à un écart de cette rectilinéarité. Or, à ce sujet nous ne disposons que d'un nombre fort restreint de données expérimentales. Comme telles on peut employer p. ex. les déterminations relatives à l'élévation de la température de plissement par addition de substances peu volatiles, effectuées par MM. SMITS, CENTNERSZWER et BÜCHNER. Au moyen de la formule:

$$\left(\frac{dT}{Tdx}\right)_0 = \frac{dT_k}{T_k dx} + \frac{49}{45}\left\{\frac{dT_k}{T_k dx} - \frac{1}{7}\frac{dp_k}{p_k dx}\right\}^2, \qquad (3)$$

donnée par M. VAN DER WAALS [1]), et dans laquelle nous n'avons à nous occuper que des termes principaux (ceux en T_k), nous pouvons déduire les valeurs de $\frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx}$ des valeurs directement mesurées. Or, en calculant $(T_k)_2$, c. à d. la valeur de T_k pour la composante additionnelle, au moyen de la valeur de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ ainsi trouvée, et moyennant l'hypothèse de la rectilinéarité, nous obtenons les données du tableau suivant:

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 11, 146, 1906.

Seconde composante	Première composante	Observateur [1])	T_k calc.	Double de la température de fusion
Anthraquinone	Ether	SMITS	932°	1120°
"	CS^2	CENTNERSZWER	1032	1120
Résorcine	"	"	903	960
Camphre	"	"	790	900
Naphtaline	"	"	770	700
"	CO^2	BÜCHNER	640	700
Paradichlorobenzène	"	"	670	650
Paradibromobenzène	"	"	690	720
Bromoforme	"	"	640	560
Orthochloronitrobenzène	"	"	760	610

On voit d'après ce tableau que pour quelques substances, entre autres précisément pour l'anthraquinone, d'après la détermination de M. SMITS, les valeurs ainsi calculées sont notablement plus basses que le double de la température de fusion. Il est donc fort probable que ces lignes tournent leur concavité vers le bas, de sorte que la valeur absolue de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ sera plus grand que ne le ferait prévoir l'hypothèse de la rectilinéarité. Vu notre connaissance fort imparfaite de l'allure de la portion restante de la ligne de plissement, donc a fortiori de la courbe T_k, une estimation à ce sujet sera nécessairement fort incertaine; il me semble néanmoins que de la façon suivante on peut arriver à un résultat assez certain.

Du côté de l'éther on a :

$$\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{da}{adx} - \frac{db}{bdx}\right)_{x=0},$$

de sorte que, si nous introduisons pour a la fonction quadratique et pour b la fonction linéaire,

[1]) Les nombres de M. BÜCHNER sont empruntés à sa dissertation (Amsterdam 1905); ceux de M. CENTNERSZWER à un tableau de M. VAN LAAR (ces *Archives*, (2), 10, 412, 1905); enfin le nombre de M. SMITS a été calculé d'après sa donnée: point de plissement 203° et $x = 0{,}015$ (ces *Archives*, (2), 9, 272, 1904).

$$\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=0} = \frac{2\,a_{12} - 2\,a_1}{a_1} - \frac{b_2 - b_1}{b_1}. \quad (4)$$

Or, nous ne serons pas fort éloignés de la vérité si, songeant que la formule chimique de l'éther est $C^4H^{10}O$ et celle de l'anthraquinone $C^{14}H^8O^2$, nous admettons que la molécule d'anthraquinone est deux ou trois fois plus grande que la molécule d'éther, c. à d. si nous posons $b_2 = 2\,b_1$ à $3\,b_1$. Substituant cette valeur dans l'équation (4), ainsi que la valeur de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ calculée à l'aide de l'équation (3), nous obtenons une valeur pour a_{12}. Puis, admettant que la valeur de T_k pour l'anthraquinone est $2 \times 560° = 1120°$, nous pouvons trouver la valeur de a_2 en partant des températures critiques de l'éther et de l'anthraquinone et de la valeur de a pour l'éther; enfin, ces grandeurs nous permettent de calculer la valeur de $\frac{dT_k}{T_k dx}$ du côté de l'anthraquinone à l'aide de l'équation:

$$\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=1} = \frac{2\,a_2 - 2\,a_{12}}{a_2} - \frac{b_1 - b_2}{b_2}.$$

Partant de $b_2 = 2b_1$, nous trouvons de cette manière $\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=1} = 0{,}66$; $b_2 = 2{,}5$ donnerait 0,65 et $b_2 = 3b_1$ donnerait 0,64. L'erreur que nous faisons sur b_2 n'aura donc pas d'influence notable sur le résultat; mais ce résultat serait notablement modifié si la température critique de l'anthraquinone était notablement plus élevée que 1120°. Cela n'est pas en contradiction avec ma remarque de tantôt, qu'il importe peu que la température réduite du triple-point soit $^1/_2$ ou $^1/_3$; car, en faisant cette remarque, nous partions de l'hypothèse d'une relation linéaire, tandis que maintenant nous avons abandonné cette hypothèse, pour déduire la relation des données expérimentales. Dans l'ordre d'idées que nous avons suivi maintenant, nous avons donc déduit a_{12} de l'expérience, et la valeur plus faible de m résulterait d'une plus haute valeur de a_2 pour des valeurs données de b_1, b_2 et a_{12}. Si nous pouvons admettre que notre estimation n'est pas trop inexacte, nous pouvons conclure que l'écart à l'allure rectiligne relève bien la valeur de $\left(\frac{dT_k}{T_k dx}\right)_{x=1}$, mais est loin de le faire dans la mesure qu'il faudrait pour atteindre la valeur

critique 0,9. (La valeur qui résulte de l'hypothèse d'une relation linéaire est 0,58).

Les calculs précédents ne nous ont donc pas fourni beaucoup de résultats positifs; mais ils ont prouvé en premier lieu combien il serait à désirer que nous ayons plus de données concernant les valeurs de a et b pour des substances très peu volatiles; en effet, nous avons pu constater de nouveau que la façon dont se conduisent les systèmes contenant de pareilles substances est régie par ces grandeurs, et pour la théorie des mélanges il serait précisément très important que ses résultats pussent être contrôlés dans des cas où les deux composantes ont des propriétés fort différentes. Il est vrai qu'il ne sera pas facile de déterminer de la manière usuelle le point critique de pareilles substances, mais on serait déjà fort avancé si l'on pouvait arriver à une estimation de la température critique, en calculant les valeurs de a et b par les écarts à la loi de BOYLE-MARIOTTE dans l'état gazeux dilué, à quelques centaines de degrés au-dessous de la température critique.

Puis, je crois pouvoir tirer de ce qui précède cette conclusion, que l'existence d'un maximum de température dans la ligne des trois phases de la substance la moins volatile, bien loin d'être le cas général, sera limitée à des mélanges d'une nature toute exceptionnelle.

Un maximum de pression se présentera bien plus souvent qu'un maximum de température. D'après l'équation (1), ce maximum se présentera chaque fois que l'expression

$$(\eta_v - \eta_s) - \frac{x_v}{x_l}(\eta_l - \eta_s)$$

peut devenir négative. Nous ne pouvons pas précisément dire que $\eta_v - \eta_s$ est une chaleur de sublimation, et $\eta_l - \eta_s$ une chaleur de fusion, parce que les η ne se rapportent pas à une même substance, mais il n'en est pas moins vrai que $\eta_v - \eta_s$ sera de l'ordre de grandeur d'une chaleur de sublimation, $\eta_l - \eta_s$ de l'ordre de grandeur d'une chaleur de fusion. En d'autres termes, $\eta_v - \eta_s$ serait environ 7 à 8 fois plus grand que $\eta_l - \eta_s$. Donc, dans tous les cas où $\left(\frac{x_v}{x_l}\right)_{x=0} < 7$, il n'y aura pas de maximum de pression sur la ligne des trois phases. Ici encore nous ne disposons pas d'assez de données pour décider s'il y a beaucoup de systèmes où la valeur de $\frac{x_v}{x_l}$ descend jusque là au triple-point. En effet, des déter-

minations de tension de vapeur ou des déterminations directes du rapport cherché ont presque toujours été faites à des températures notablement

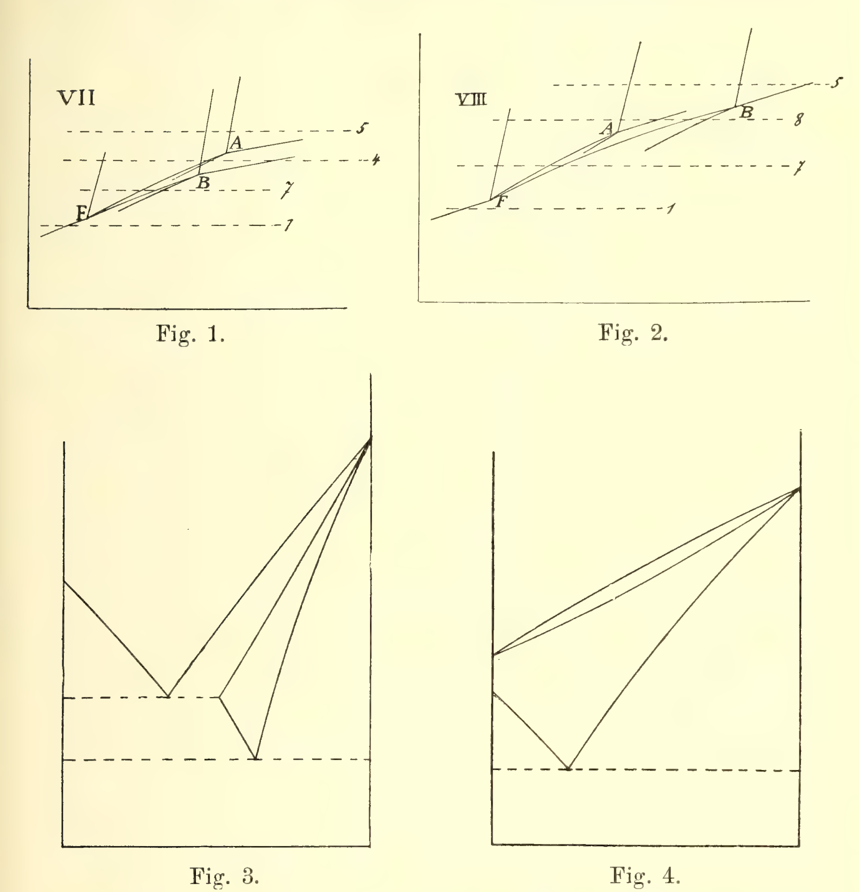


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

plus élevées [1]), et nous n'avons pas non plus les données nécessaires pour faire les calculs à l'aide de la formule employée tantôt; d'ailleurs,

---

[1]) Surtout si l'on songe que le rapport $\frac{x_v}{x_l}$ devrait être déduit des déterminations de tension de vapeur à l'aide des formules

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_v} = \frac{x_v - x_l}{x_v(1 - x_v)} \text{ ou } \frac{1}{p}\frac{dp}{dx_l} = \frac{x_v - x_l}{x_l(1 - x_l)},$$

de sorte que la valeur obtenue varierait fort par un changement de température d'une dizaine de degrés, qui a ordinairement, dans le voisinage du triplepoint, une influence relativement énorme sur la pression.

il n'est pas certain que, vu la petitesse des valeurs, la formule serait suffisamment précise. Mais, — faisant abstraction de l'existence de mélanges avec un minimum de tension de vapeur —, un système comme éther-chloroforme [1]), où du côté du chloroforme x_v devient presque égal à x_l, prouve que de pareils mélanges sont possibles.

Dans tous les cas le schéma de l'allure possible des deux lignes de trois phases dans un système binaire, dressé par BAKHUIS ROOZEBOOM dans la fig. 108. tome II de „Het. Gl.", devra encore être augmenté des types VII et VIII, caractérisés par une succession de sections qui devrait être écrite 1.7.4.5 et 1.7.8.5 dans la notation de BAKHUIS ROOZEBOOM [2]). Le type VII (voir la fig. 1 de la page précédente) se distingue donc de III en ce que la section 3 disparaît; à sa place vient notre fig 3 (qui fait défaut chez ROOZEBOOM). Et le type VIII (voir fig 2) se distingue du type V en ce que, au lieu de la section 6, il apparaît entre 8 et 5 la section donnée dans la fig. 4.

SUR LES ÉQUILIBRES SOLIDE-FLUIDE MÉTASTABLES ET INSTABLES.

Dans le chapitre précédent j'ai traité un point sur lequel je ne suis pas d'accord avec les auteurs qui traitent des équilibres solide-fluide. Un second point, qui est en rapport avec ce qui précède, comme on le verra, concerne l'allure des courbes, qui représentent les équilibres solide-fluide métastables et instables, dans les figures *Tx* construites par M. VAN DER WAALS [3]) et *vx* et *px* construites par M. SMITS [4]). M. VAN DER WAALS a déjà attiré lui-même l'attention sur une inexactitude de

---

[1]) KOHNSTAMM et VAN DALFSEN, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, X, p. 667. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c. I, p. 41) tient pour probable que des systèmes formés de gaz et d'eau, ou d'eau avec certains sels, présentent la même forme. Mais pour de pareils systèmes, dont la ligne des trois phases pour la substance la moins volatile présente un maximum de pression, la forme de la ligne p, x devra s'écarter notablement de la ligne dessinée aux figg. 15 et 19, du moins à des températures qui ne s'écartent pas trop du triple-point, car il résulterait de cette forme que $x_v = x_l$.

[2]) *loc. cit.*, p. 392.

[3]) *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 14, 185, 1905.

[4]) *Ibidem*, 14, 187, 1905.

ces figures [1]), où la courbe spinodale est représentée à l'intérieur de la connodale, alors qu'en réalité aux basses températures elle est située bien loin à l'extérieur de cette dernière; mais ce n'est pas cela que j'ai en vue ici.

Prenons d'abord les figures *px*. D'après ces figures la complication présentée par la binodale solide-fluide au-dessous du triple-point disparaît de cette façon-ci, qu'au triple-point surgit une *nouvelle complication* avec pression de trois phases, et tangentes horizontale et verticale; les deux complications ensemble donnent naissance à une branche entièrement fermée, qui se sépare de la courbe primitive, se rétrécit de plus en plus et disparaît enfin comme point isolé. Il est clair que l'on suppose de cette façon, que la complication ne peut disparaître qu'*au-dessus* du triple-point, et non au triple-point même, ou en d'autres termes, qu'au passage par le triple-point il vient toujours s'ajouter une pression de trois phases à celle qui existe déjà, et que ces deux systèmes se confondent et disparaissent toujours au-dessus de la pression et de la température du triple-point. On peut encore l'exprimer autrement: ces figures supposent que la courbe des trois phases présente toujours un maximum de température. Or, d'après les considérations du chapitre précédent, cette supposition n'est guère légitime. Et même en dehors de cela il y a de graves objections à faire à ces représentations. En premier lieu elles ne nous renseignent pas du tout sur l'allure de la binodale solide-fluide dans le cas où c'est la composante la plus volatile qui se solidifie. En second lieu, dans toute la série de figures p, x la binodale solide-fluide n'a qu'un point de commun avec l'axe $x = 0$. Or, on sait que pour les composantes elles-mêmes, donc pour les concentrations $x = 0$ et $x = 1$, on a le diagramme $p\,T$ de la fig. 1 (pl. XXIV), c. à d. qu'à la température du triple point il existe, à côté de la pression du triple-point C, encore une seconde pression d'équilibre solide-fluide (notamment d'une phase instable C'), et même il y a encore, au-dessous et au-dessus de la température du triple-point, deux autres pressions pareilles, dont l'une appartient à un équilibre métastable, l'autre à un équilibre instable. D'après cela la binodale solide-fluide du mélange coupera l'axe de la composante qui se solidifie non pas une fois, mais trois fois. Enfin, les figures *px* de M. Smits et les figures *Tx* de M. van der Waals ne sauraient être mises d'accord avec les figures *vx* construites

[1]) *loc. cit.*, p. 187.

par le premier auteur; en effet, dans ces dernières figures il y a une triple intersection de la binodale avec le bord avant que la séparation ne se produise. (On n'a qu'à comparer, dans la fig. 6 du travail de M. SMITS, la position fed avec $f_1c_1e_1e_1'c_1'f_1'$; entre ces deux positions il doit y avoir nécessairement une ligne vx qui coupe le bord en trois points). Puisque l'attention est fixée sur ces équilibres instables et métastables, il me semble qu'il est bon de lever ces contradictions.

Pour cela le mieux sera de partir de la figure vx. L'équation générale en v, x et T, exprimant la coexistence des phases, devient dans ce cas, si nous considérons la phase 2 comme phase solide et la phase 1 comme phase fluide [1]):

$$(v_s - v_f)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}dv_f + \frac{\partial^2\psi}{\partial v_f \partial x}dx_f\right\} + (x_s - x_f)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f \partial x_f}dv_f + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}dx_f\right\} + \\ + \left(\frac{\varepsilon_{sf}}{T}\right)dT = 0,$$

de sorte qu'à température constante nous avons:

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}(v_s - v_f) + \dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(x_s - x_f)}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}(v_s - v_f) + \dfrac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}(x_s - x_f)}.$$

Nous représenterons dans la suite par N et D le numérateur et le dénominateur de cette fraction. M. VAN DER WAALS a déjà donné la signification de D dans son premier travail sur ce sujet [2]); l'équation $D = 0$ représente le lieu géométrique des points de contact des tangentes tracées aux isobares à partir du point qui représente l'état solide. Il est facile de démontrer que l'équation $N = 0$ représente le lieu géométrique que l'on obtient en remplaçant les lignes p par les lignes q, c. à d. par les lignes $\frac{\partial\psi}{\partial x} = C$. Un double-point ou un point isolé, tels que les admet M. SMITS, ne peuvent donc se présenter que là où les lieux géométriques $N = 0$ et $D = 0$ s'entrecoupent. Comme il résulte de la signification géométrique de $N = 0$ et $D = 0$ qu'en un pareil point les lignes p et q ont même tangente, et se touchent donc mutuellement, un tel point doit appar-

[1]) Cont. II, p. 104.

[2]) Ces *Archives*, (2), 9, 164, 1904.

tenir à la courbe spinodale [1]). Aussi trouve-t-on aisément que pour le cas où x_s n'est ni nul ni égal à 1 les lieux géométriques ont l'allure de la fig. 2 (pl. XXIV). La ligne pointillée donne la concentration de la phase solide P; les lignes AQB et $CQ'D$ sont les deux branches de la spinodale; les deux autres lignes qui relient A à B et C à D sont les branches de $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x = 0$. Or, si $x_s = 0$, il est clair que sur ce bord $D = 0$ doit passer par le point où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, et on sait qu'au bord ce point tombe sur la spinodale. La conclusion semble donc évidente que les points Q et Q', où la spinodale coupe le lieu $D = 0$, seront déplacés vers le bord, et que par conséquent les points de détachement et de concentration des figg. 2 à 8 de M. SMITS (*loc. cit.*) devraient être situés sur les bords. Et pourtant cette conclusion n'est pas exacte. Car la conclusion, qu'en vertu de la signification géométrique de $N = 0$ et $D = 0$ ces lieux doivent s'entrecouper aux points d'intersection de $D = 0$ et de la spinodale, n'est pas justifiée au bord. Cela tient à ce que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ s'annulle et que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ devient infiniment grand. Si nous remplaçons $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ par sa valeur $\frac{MRT}{x}$ pour $x = 0$, N prend la forme

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v\, \partial x}(v_s - v_f) - x_f \frac{MRT}{x_f} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v (v_f - v_s) - MRT,$$

et en général cette expression ne sera pas nulle aux points où $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{x=0} = 0$, comme il résulte déjà de cette simple remarque, qu'il ne saurait exister

[1]) En effet, il résulte de l'équation de la spinodale

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0 \text{ ou } \frac{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}}{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} = \frac{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}}$$

que

$$-\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \frac{\left(\frac{dp}{dx}\right)_v}{\left(\frac{dp}{dv}\right)} = \frac{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}}{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} = \frac{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}} = \frac{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_v}{\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_x} = -\left(\frac{dv}{dx}\right)_q$$

aucune relation entre $\frac{MRT}{v_f - v_s}$, une grandeur qui dépend uniquement des propriétés de la composante pure, et la valeur de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ au maximum et minimum de son isotherme, parce que cette dernière grandeur dépend aussi de la deuxième composante. Il s'ensuit que les points Q et Q' ne seront certes pas situés sur le bord, et aux points où $D = 0$ coupe le bord la binodale aura tout simplement une tangente parallèle à l'axe v.

La forme que prendront les diverses figures dépendra entièrement de cette circonstance, si les points Q et Q' subsistent dans le cas où la substance solide est une des composantes, et de leur situation s'ils existent. On résoudrait ces questions de la façon la plus élégante et la plus générale en examinant en détail les diverses formes que peuvent prendre les lignes q. Mais comme une pareille discussion n'est pas nécessaire pour donner la réponse à la question spéciale qui nous occupe, j'ai cru devoir donner la préférence à une autre démonstration, plus courte. Je remarque en premier lieu qu'on reconnaît aisément qu'il y a un cas particulier où un pareil point doit exister. Figurons-nous un pli, dont le point de plissement est déplacé tellement du côté des petits volumes, que la tangente au point de plissement est dirigée vers le point indiquant l'état solide [1]). Comme le pli touche l'isobare au point de plissement, on voit que dans ce cas le point de plissement est situé sur la courbe $D = 0$ [2]). Mais le point de plissement se trouve aussi sur la ligne spinodale; le point Q se confond donc ici

[1]) J'avais déjà écrit ceci avant que la remarquable expérience de M. KAMERLINGH ONNES (*Versl. Kon. Akad.*, nov. 1906) eût attiré l'attention sur les points de plissement „barotropiques". Depuis que les recherches auxquelles cette expérience a donné lieu ont prouvé qu'il peut exister des points de plissement où la tangente est parallèle à l'axe des x, il est démontré a fortiori qu'il existe des points de plissement comme ceux dont il est question ici, et où l'inclinaison de la tangente n'est même pas nécessairement très petite.

[2]) Remarquons en passant qu'il est inexact de dire en général que la ligne $D = 0$ circule autour du pli, de la façon dont l'entend apparemment M. VAN DER WAALS (ces *Archives*, (2), 9, 179, 1904), c. à. d. que les points d'intersection de la ligne $D = 0$ avec la binodale et la spinodale seraient situés de part et d'autre du point de plissement. En effet, si le point de plissement était déplacé encore un peu plus loin du côté des petits volumes, les deux points d'intersection de $D = 0$ avec la binodale et la spinodale seraient placés sur la branche vapeur de ces lignes (la partie de ces lignes comprise entre le point de plissement et le point sur l'axe des x qui représente la vapeur saturée de la composante).

avec le point de plissement, puisqu'on n'a ni $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = 0$, ni $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \infty$. Nous pouvons bien conclure de là qu'en de pareils cas, c. à d. dans ces cas-là où le point de plissement est déplacé un peu plus ou un peu moins du côté des petits volumes, et peut-être en général, lorsque les degrés de volatilité des deux composantes sont fort différents, la figure sera traversée par une branche de $N = 0$, et que celle-ci aura probablement un point d'intersection avec $D = 0$. Il est évident que le calcul seul peut préciser davantage cette supposition.

Nous commencerons par considérer le cas où b augmente lorsque x croît, tandis que a diminue, de sorte que T_k décroît rapidement et que $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ est partout positif; nous nous bornerons provisoirement au cas où c'est la substance la moins volatile qui se solidifie, de sorte que $x_s = 0$. Mettons la valeur que N prend au bord sous la forme:

$$(v_f - v_s)\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da/dx}{v^2}\right\} - MRT,$$

que l'on obtient en remplaçant $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ par sa valeur tirée de l'équation d'état.

Il est clair que cette valeur devient négative pour $v = \infty$; par contre elle est positive pour $v = b$ [1]); il y a donc toujours un point de l'axe $x = 0$ où $N = 0$. La valeur que N prend pour $x = 1$ est

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v (v_f - v_s) - \frac{MRT}{1-x},$$

et pour $x = 1$ cette expression sera donc négative pour tous les volumes liquides possibles et même égal à l'infini négatif. Il s'ensuit que, depuis le point d'intersection avec l'axe $x = 0$, le lieu géométrique $N = 0$ se

[1]) Si l'on voyait quelque difficulté à poser $v = b$, tout en admettant que $v_f > v_s$, on devrait néanmoins accorder qu'il n'y a aucune contradiction à admettre qu'à une pression suffisamment élevée le volume à l'état solide peut être plus petit que le volume à l'état liquide, et qu'il se peut qu'il faille une très forte augmentation de pression pour conserver la substance sous le même volume, après qu'on aura remplacé quelques molécules par d'autres beaucoup plus grandes $\left(\text{donc } \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = \infty\right)$.

dirige vers les petits volumes [1]). Pour savoir si $N=0$ et $D=0$ peuvent s'entrecouper dans notre figure, nous devons savoir où le lieu $N=0$ coupe l'axe $x=0$. Or, il y a trois cas à distinguer:

1°. Le point d'intersection de $N=0$ avec l'axe correspond à un volume plus petit que les endroits où $D=0$ coupe l'axe; alors il n'y a pas d'intersection de $N=0$ et $D=0$; les points Q et Q' sont en dehors des axes $x=1$ et $x=0$.

2°. Le point d'intersection de $N=0$ avec l'axe est compris entre les points d'intersection de $D=0$ avec l'axe; alors le point où le pli se sépare tombe dans la figure, mais non le point de concentration du pli détaché.

3°. Le point d'intersection de $N=0$ avec l'axe correspond à un volume plus grand; dans ce cas le point de séparation et le point de concentration tombent tous deux dans la figure.

Les conséquences relatives au changement de la projection v, x de la binodale par variation de la température sont dans ces trois cas suffisamment rendues claires par les figures 3 à 5 (pl. XXIV). Pour ce qui regarde la fréquence de ces trois cas, il est clair que le dernier ne se présentera que rarement, pour des valeurs particulièrement grandes de $\frac{db}{dx}$ et $-\frac{da}{dx}$, ou en général de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$. Ce cas serait même absolument impossible si nous devions tenir compte de la température du triple-point et du volume occupé par la vapeur saturée à cette température; car ce volume atteint certainement quelques milliers de fois b, de sorte qu'au triple-point il ne pourra jamais être question d'une intersection de $N=0$ avec la branche de $D=0$ qui correspond aux grands volumes. Dans le cas qui nous occupe nous n'avons pas à considérer cette température, mais uniquement la plus haute température à laquelle la binodale solide-fluide a encore trois points de commun avec l'axe $x=0$, et cela est évidemment la température du point A de la fig. 1 (pl. XXIV). Or, il est probable que cette température peut dépasser de

[1]) Nous avons déjà dit qu'en chaque point du lieu $N=0$ la ligne q passant par ce point est dirigée vers le point représentant la substance solide. Or, comme chaque ligne q est parallèle à l'axe v pour un volume infiniment grand et aboutit au point $v=b$, il résulte de l'existence de la ligne $N=0$ que chaque ligne q, qui coupe ce lieu géométrique, doit posséder au moins un point d'inflexion.

beaucoup celle du triple-point; d'autre part, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, ce n'est pas le volume de la vapeur saturée que nous devons introduire, mais le volume, beaucoup plus petit, du maximum de l'isotherme. Supposons pour un moment que la température de A soit telle que le maximum de l'isotherme corresponde au volume $4b$, l'expression deviendra positive même avec $\frac{db}{dx} = 3b_1$, ou $b_2 = 4b_1$, et v_s voisin de b $\left(\frac{da}{dx}\right.$ est négatif$\left.\right)$. Le 3e cas est donc bien possible, mais on voit qu'il ne se présentera que dans des circonstances exceptionnelles [1]).

Les figures Tx et px de MM. VAN DER WAALS et SMITS ne correspondent à aucun de ces trois cas. Elles s'accordent jusqu'à un certain point avec le troisième, parce qu'on y admet que les points de séparation et de concentration tombent à l'intérieur de la figure. Mais il résulte en même temps des figures vx que bien au-dessous du triple point, notamment déjà à la température B de la fig. 1, c.à d à la température où, dans la fig. 5, la nouvelle branche de la binodale se présente (à la gauche), il doit apparaître une complication dans les figures px et Tx. Considérons d'abord les courbes px.

A la température T_1 il commence à se former une nouvelle branche au niveau de la ligne spinodale, donc bien au dessous du point de la coexistence stable. Dans la figure px, le point où cette branche commence à se montrer est un point où la tangente est indéterminée, contrairement à ce qui a lieu dans la figure vx. En effet, pour la première figure on a l'équation:

$$D.dp = (x_s - x_f)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f \partial x_f}\right)^2\right\} dx_f;$$

[1]) On voit par ce que je viens de dire que les figures 3 à 5 sont tout à fait schématiques, car, tandis que nous avons tracé des binodales solide-fluide différentes, correspondant à des températures différentes, nous avons conservé les mêmes lieux géométriques $N = 0$ et $D = 0$. Nous avons fait cela uniquement pour épargner de la place, car autrement nous n'aurions pas pu représenter plus d'une température dans chaque figure, sans nuire à la clarté. Mais après ce qui vient d'être dit il est clair que les points Q et Q' aussi se déplacent, et qu'il se pourrait fort bien qu'aux basses températures le point Q' n'existe pas encore dans la figure et n'apparaisse qu'à une température relativement élevée. Les figures suivantes aussi sont schématiques, et ne servent qu'à illustrer les propriétés mentionnées dans le texte.

le coefficient de dx_f est nul sur la ligne spinodale et le coefficient de dp sur la ligne $D = 0$; comme les deux lignes passent par le point en question, $\frac{dp}{dx}$ est indéterminé. La nouvelle branche s'étend de plus en plus (fig. 6), en même temps que son maximum reste sur la spinodale et le point où la tangente est verticale reste sur le lieu $D = 0$. Dès que la température où le pli se sépare dans la figure vx (T_2) est atteinte, il y a fusion de la vieille branche et de la nouvelle (fig. 7), puis ces branches se séparent de nouveau, comme l'indique la fig. 8. A la température du triple-point (T_3), parmi les trois points d'intersection avec l'axe celui du milieu et le supérieur coïncident exactement (à l'extrémité de la ligne double gaz-liquide) (fig. 9); après quoi ils permutent leurs positions. A une température plus élevée encore (T_4, la température A de la fig. 1) le point d'intersection inférieur et celui qui est venu au milieu coïncident, et en ce point de coïncidence il y a de nouveau une tangente indéterminée (fig. 10); puis la binodale solide-fluide abandonne complètement l'axe, et sa branche inférieure forme une courbe fermée, qui se rétrécit de plus en plus et disparaît enfin à la température du point isolé de la fig. 5. Il est évident qu'il faut que T_4 soit supérieur à T_3 et T_3 supérieur à T_1, d'après la signification de ces températures dans la fig. 1; il faut aussi que le point T_5 où la branche détachée disparaît de la figure soit au-dessus de T_3, le triple-point, parce qu'au triple-point la binodale solide-liquide a encore toujours deux points de commun avec le bord (un peu au-dessus elle en a même trois). Mais il n'est pas essentiel que T_2 soit compris entre T_3 et T_1; T_2 peut tout aussi bien être supérieur à T_3. On obtient alors la succession: fig. 6, fig. 9a (triple-point), fig. 10a. Si T_2 est au-dessous de T_4, il y a fusion et intersection, et à la fig. 10a succède la fig. 11; puis viennent les figg. 4 et 5 de M. SMITS (l. c.). Si T_2 est aussi supérieur à T_4, les deux points d'intersection inférieurs de la binodale solide-liquide avec le bord se réunissent, s'en détachent ensuite, et l'on obtient dans ce cas, mais toujours au-dessus de T_4, c. à d. de la température A de la fig. 1, la ligne continue de la fig. 3 (SMITS, l. c.), qui passe alors aux figures 4 et 5 (l. c.).

Le cas cité sous 2°., où le point de concentration tombe en dehors de la figure, se déduit à proprement parler du précédent en plaçant T_5, la température à laquelle la branche détachée disparaît de la figure, au-dessous de T_4, la température à laquelle cette branche se détache du

bord. Cela n'a sur nos figures d'autre influence que celle-ci, que la boucle de la fig. 9 et de la fig. 10*a* ne peut se détacher du bord, comme dans la fig. 10, pour disparaître en un point isolé; cette boucle se resserre de plus en plus au bord pour y disparaître. Dans ce cas-là aussi T_2 peut être au-dessus de T_3, mais ne peut évidemment pas dépasser T_4. Si T_2 est inférieur à T_3, on a donc la suite 6, 7, 8, 9 et la disparition de la boucle au bord; si T_2 est supérieur à T_3 on a successivement: 6, 9*a*, 10*a*, 11 et disparition de la boucle au bord.

Enfin, le cas mentionné sous 1°., où le point de séparation tombe également en dehors de la figure *vx*, doit être considéré comme celui où T_2 est inférieur à T_1 et T_4 au-dessus de T_5. On a alors la succession: portion supérieure de la fig. 6 (notamment sans la boucle du bas), 12, 8, 9, après quoi la boucle disparaît au bord. Dans tous les cas cités, sauf dans le deuxième sous-cas du cas cité sous 3°. (donc $T_2 > T_3$), il y a encore deux choses possibles. Nous avons admis jusqu'ici que la température du triple-point est la température la plus élevée à laquelle les deux binodales s'entrecoupent dans la région instable, et qu'au-dessus de cette température elles se sont séparées. Or, il se peut que dans ce cas les deux binodales s'entrecoupent deux fois même au-dessus du triple-point. Il faut alors remplacer partout, dans ce qui précède, fig. 9 par 9*b*, qui se transforme ensuite en fig. 11.

Nous obtenons ainsi l'aperçu suivant:

Cas sous 1°.	
Portion supérieure de 6, 12, 8, 9,	disparition de la boucle au bord
„ „ „ 6, 12, 8, 9*b*, 11	„ „ „ „ „ „
Cas sous 2°.	
6, 7, 8, 9,	„ „ „ „ „ „
6, 9*a*, 10*a*, 11	„ „ „ „ „ „
6, 7, 8, 9*b*, 11	„ „ „ „ „ „
Cas sous 3°.	
6, 7, 8, 9, 10,	disparition de la boucle dans la fig.
6, 9*a*, 10*a*, 11, 4 et 5 SMITS	„ „ „ „ „ „ „
6, 9*a*, 10*a*, 3, 4 et 5 SMITS	„ „ „ „ „ „ „
6, 7, 8, 9*b*, 11, 4 et 5 SMITS	„ „ „ „ „ „ „

C'est évidemment le cas 1°. qui présente les plus grandes chances d'une intersection unique avec la binodale liquide-gaz, ainsi qu'on le

reconnaît le mieux à la fig. vx, surtout si la ligne $N = 0$ coupe l'axe à des volumes tellement petits, qu'elle n'a plus de point commun non seulement avec la spinodale, mais pas davantage avec la binodale du pli transversal. Ce n'est que par une allure toute particulière de la binodale du pli transversal qu'il pourrait y avoir intersection en deux points. D'un autre côté, si la ligne $N = 0$ coupe la binodale du pli transversal (ce qui doit toujours arriver dans les cas 2° et 3°), il y aura très probablement intersection double des deux binodales.

On voit en même temps par là quel rapport il y a entre cette étude et celle du chapitre précédent. Car il résulte de ce qui vient d'être dit qu'en somme c'est la forme des lignes px valable pour le cas 1°, avec une intersection unique, qui représente le cas de beaucoup le plus général, puisqu'elle se présente presque partout où il n'y a pas de maximum de température dans la ligne des trois phases; dans ce cas, en effet, c'est la température du triple-point qui est la plus haute température à laquelle il y a coexistence de trois phases.

Pour rendre l'aperçu plus complet, j'ai indiqué encore, dans les figg. 13 à 16, comment la binodale relative à l'autre phase solide se détache du pli transversal. Cela n'est possible que d'une seule façon, parce qu'ici il n'y a nulle part intersection des lignes $D = 0$ et $N = 0$. Car pour cette binodale $x = 1$, de sorte que l'expression de N devient au bord:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v (v - v_s) + \frac{MRT}{x};$$

elle est donc positive aux deux bords. La ligne $N = 0$ devrait donc devenir une courbe fermée, ce que nous pouvons considérer comme exclu, vu la forme des lignes q [1]).

Les lignes Tx présenteront évidemment toujours une double intersection au dessus du triple-point, si la ligne des trois phases passe par un maximum de pression. Pour le reste il n'y a rien de particulier à dire des lignes Tx; elles ont toujours la même allure générale que celle

[1]) Du moins aussi longtemps que les complications, qui résultent de la présence du lieu géométrique $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ (voir ces *Archives*, (2), 13, 36, 1908) ne se présentent pas encore. Je compte revenir plus tard sur les changements que cette complication introduirait dans ce qui vient d'être dit.

des lignes *px* donnée ici, pourvu que l'on retourne les figures de 180°, en d'autres termes que l'on fasse de l'axe des p un axe des T négatif. Puis, les points où la tangente est verticale sont situés ici sur la ligne $W_{sf} = 0$, au lieu de se trouver sur $D = 0$; ce n'est qu'au bord que les deux courbes se confondent. Si le maximum de pression de la ligne des trois phases correspondait à une pression plus haute que le point A de la fig. 1, on se trouverait évidemment dans le cas du 3°., c. à d. que le point de concentration serait placé dans la figure.

J'ai admis, dans ce qui précède, que dans tout le domaine $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ est positif et que a diminue à mesure que b augmente. Le cas où a augmente avec b n'apprend rien de nouveau. Si nous avons un système où a augmente rapidement, de sorte que la température critique augmente avec b et $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ devient négatif, l'expression

$$(v - v_s) \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v + (x_s - x_f) \frac{MRT}{x_f(1 - x_f)}$$

reste toujours négative pour $x_s = 0$. Et cela se comprend, puisque cet axe est maintenant celui de la composante la plus volatile; par contre, le changement de signe pourra apparaître sur l'autre axe. Ce qui se passait tantôt à gauche se présentera maintenant à droite et inversement. Nous avons toutefois à remarquer qu'à présent la ligne $N = 0$, si elle existe, doit couper en deux points l'axe $x = 1$. En effet, l'expression:

$$(v - v_s) \left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da/dx}{v^2}\right\} + MRT,$$

où $\frac{db}{dx}$ et $\frac{da}{dx}$ sont positifs, devient positive pour $v = b$ et $v = \infty$. Il s'ensuit qu'à côté des cas de tantôt nous avons encore la possibilité que le point de concentration, mais non le point de séparation, tombe dans la figure. Pour les figg. *px* et *Tx* cela fait uniquement cette différence, qu'une boucle qui a pris naissance de la façon de la fig. 12 (et qui dans les cas précédents disparaissait toujours au bord), peut disparaître maintenant en un point à l'intérieur du dessin, comme la boucle de la fig. 10. Puis il est clair que dans ce cas le point de concentration

tombera bien plus tôt à l'intérieur de la figure que dans le cas précédent. En effet, suivant la formule (1) il faut que $\frac{db}{dx}$ ait une valeur excessivement élevée pour que l'expression puisse encore devenir positive pour un volume $v = 10b$. Mais si l'on a p. ex. $\frac{da}{dx} = 2a_2 - 2a_{12} = 1.8a_2$ [1]), il vient:

$$\frac{da/dx}{v^2} = 1{,}8\,\frac{a}{v^2} = 1{,}8\left(\frac{MRT}{v-b} - p\right),$$

de sorte que $(v - v_s)\frac{da/dx}{v^2}$ est de l'ordre $1{,}8\left\{MRT - p(v - v_s)\right\}$. Or, au volume et à la basse température considérés, le dernier terme est certainement une petite fraction de MRT, et comme il en est de même de $\frac{MRT}{v-b}\frac{db}{dx}$, l'expression est négative.

Nous ne devons pas davantage nous arrêter au cas où $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ peut s'annuler dans le domaine examiné; car cet examen ne donnerait rien de nouveau. Si $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ s'annulle parce que $\frac{da}{dx}$ était d'abord négatif, puis positif (minimum de température critique), on aura des deux côtés ce qui dans le premier cas se présentait du côté gauche (figg. 6 à 12); si $\frac{da}{dx}$ est d'abord positif, puis négatif (minimum de tension de vapeur) on aura des deux côtés ce qui se passe du côté droit dans les figg. 13 à 16.

Même les cas où la courbe de plissement rencontre la ligne des trois phases ne présente plus aucune difficulté, après tout ce qui vient d'être dit. Seulement il est clair que les deux points où cette rencontre a lieu

---

[1]) En prenant les valeurs de a et b du tableau 82 de LANDOLT et BÖRNSTEIN, on trouve 12 environ pour la plus haute valeur de $\frac{b_2}{b_1}$ et 250 environ pour celle de $\frac{a_2}{a_1}$; en excluant l'hydrogène, ces nombres deviennent respectivement 8 et 40. Ainsi donc, si l'on exclut l'hydrogène, il n'y a pas de systèmes où $\frac{b_2 - b_1}{b_1}$ peut devenir plus grand que 7, mais $\frac{a_2 - a_1}{a_1}$ peut prendre la valeur 39.

doivent être situés au-dessous du point de séparation (double point de la binodale solide-fluide), tant au point de vue de la pression qu'au point de vue de la température. En effet, lorsque le pli s'est détaché et que la binodale s'est séparée en deux portions, il semble qu'il ne soit plus possible que la pression du système des trois phases coïncide avec une pression de plissement lorsque la figure vx continue à se rétrécir, et que $(\varepsilon_{sf})_v$ est donc négatif [1]). Aussi n'y a-t-il rien qui plaide en défaveur de cette conclusion. Par contre, on se heurte à des difficultés insurmontables si l'on continue à admettre que le point de séparation est situé sur le bord. Car alors la température et la pression de séparation coïncident avec les éléments correspondants du point B (fig. 1), et comme ce point est situé notablement au-dessous du triple-point, il se trouve certainement bien au-dessous d'un point de plissement, au moins pour ce qui regarde la pression.

Pour ce qui est enfin des cas où x_s est compris entre 1 et 0, c. à d. où la substance solide est une combinaison, partiellement ou totalement dissociée à l'état fluide, ils se déduisent complètement et sans aucune difficulté de la figure vx (fig. 2). On obtient alors aux basses températures les diagrammes des figg. 4 à 7 du travail de M. SMITS: Bijdrage tot de kennis der p, x- en p, T-lijnen etc. [2]), si l'on prend du moins les maxima bien plus haut et les minima bien plus bas, de sorte que la figure se coupe elle-même deux fois dans la partie de gauche. Le détachement des deux binodales a alors lieu d'une façon très compliquée, par une série de modifications que je laisse de côté pour ne pas donner trop de développements.

---

[1]) Voir les figures y relatives dans les travaux de M. VAN DER WAALS (ces *Archives* (2), 9, 166, 1904, et *Versl. Kon. Akad.*, 14, 186, (fig. 2), 1905) et M. SMITS (*Versl. Kon. Akad.*, 12, 666 et 671, 1903 et 14, 192 (fig. 10), 1905).

[2]) *Versl. Kon. Akad.*, 14, 192, 1905.

CONSIDÉRATIONS SUR LES FORMULES DE DISPERSION,

PAR

H. BREMEKAMP.

Dans le travail suivant je me propose de soumettre à une discussion quelques questions qui se présentent dans la théorie électromagnétique de la dispersion de la lumière.

On sait que, pour expliquer ce phénomène, on a introduit l'hypothèse que les molécules des corps pondérables contiennent des charges électriques, qu'on se représente ordinairement comme concentrées dans des particules nommées électrons.

Ces électrons jouent un rôle important dans l'optique moderne, et c'est en se basant sur les phénomènes de dispersion que DRUDE, dans un travail sur lequel j'aurai à revenir, a été conduit à des conclusions remarquables sur les propriétés de ces particules et sur le nombre qu'en contiennent les molécules de diverses substances.

Pour arriver d'une manière simple aux équations de la propagation de la lumière dans un milieu dispergent, équations qui ont déjà été établies par plusieurs physiciens, je commence par me baser sur les hypothèses suivantes:

1. Chaque molécule contient un nombre pair d'électrons.

2. Ces électrons se présentent par couples, les deux électrons d'un même couple ayant des charges égales et contraires.

3. Les électrons positifs sont liés à des points fixes de la molécule, les négatifs peuvent se mouvoir dans toutes les directions autour d'une position d'équilibre, dont ils ne s'écartent que très peu. Ils sont soumis

à une force dirigée vers cette position et proportionnelle au déplacement. En outre il peut y avoir une résistance proportionelle à la vitesse de l'électron.

4. Les différents électrons d'une molécule se meuvent indépendamment les uns des autres. Sous l'influence des forces susdites, ils peuvent exécuter des vibrations simples, ayant des périodes inégales pour les différents électrons.

Nous pouvons d'abord ajouter quelques remarques à ces hypothèses. Dans la première, il est question de „chaque" molécule, parce qu'en général il n'y a pas de raison pour attribuer des propriétés différentes aux différentes molécules. M. Lenard a trouvé un cas, — dans les vapeurs métalliques incandescentes —, où nous devons admettre l'existence de plusieurs groupes de molécules ayant des propriétés différentes, mais nous commencerons par laisser de côté des cas de cette nature. Remarquons ensuite qu'il serait le plus simple d'admettre dans chaque molécule un seul couple d'électrons à charges égales et contraires. Mais évidemment cette hypothèse ne suffit pas dans le cas d'une substance qui produit dans le spectre un certrain nombre de lignes d'absorption. Pour expliquer ce phénomène il est nécessaire d'admettre que les électrons contenus dans le corps ont des périodes vibratoires propres différentes. On pourrait du reste modifier l'hypothèse en admettant une seule charge positive et plusieurs électrons négatifs ayant des fréquences propres différentes (et des charges dont la somme est égale et de signe contraire à la charge positive), et on peut aussi s'abstenir de faire des hypothèses détaillées sur la nature et la distribution des charges contenues dans la molécule. C'est un point sur lequel nous reviendrons dans la suite.

Les hypothèses énumérées sous 3 nous conduisent à l'équation du mouvement des électrons négatifs. Elles ne disent rien, ni sur la nature de la force qui tend à ramener les électrons vers leurs positions d'équilibre, ni sur celle de la résistance qui s'oppose à leur mouvement. La question de savoir si les électrons ont une masse vraie peut également être laissée de côté ici.

L'hypothèse (4) enfin est nécessaire pour arriver à la simple déduction mathématique que je donnerai ci-dessous (§§ 1—3). Cependant, en examinant les conséquences qu'on peut tirer de ces équations, je crois pouvoir montrer que l'hypothèse elle-même est inadmissible, et qu'on devra la remplacer par quelque autre.

§ 1. *Equations générales* [1]).

D'après ce qui vient d'être dit, nous avons à considérer la propagation de la lumière dans un milieu contenant un grand nombre de molécules et par conséquent un grand nombre d'électrons. Pour simplifier les développements mathématiques, nous fixerons l'attention sur les valeurs moyennes des vecteurs électromagnétiques, calculées pour des espaces infiniment petits dans le sens physique de ces mots, c'est-à dire des espaces dont les dimensions, quoique très petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière du spectre visible, sont très grandes en comparaison des dimensions moléculaires.

En dehors des électrons nous avons partout les équations:

$$Rot\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\mathfrak{C}, \qquad Rot\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}, \qquad \mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{E}}, \tag{1}$$

òu $\mathfrak{E}$ représente la force électrique, $\mathfrak{H}$ la force magnétique et $\mathfrak{C}$ le courant électrique, tous exprimés en unités de HEAVISIDE.

Pour l'intérieur des électrons ces équations doivent être remplacées par:

$$Rot\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\mathfrak{C}, \quad Rot\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}, \quad \mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{E}} + \rho\mathfrak{v}, \quad Div\,\mathfrak{E} = \rho, \tag{2}$$

où ρ représente la densité de volume de la charge, et $\mathfrak{v}$ la vitesse de cette charge. Nous pouvons du reste appliquer les équations (2) à tout l'espace, puisqu'en dehors des électrons on a $\rho = 0$.

En faisant usage de propriétés connues et en désignant les valeurs moyennes par un trait au-dessus de la lettre, on trouve:

$$Rot\,\overline{\mathfrak{H}} = \frac{1}{c}\,\overline{\mathfrak{C}}, \quad Rot\,\overline{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c}\,\dot{\overline{\mathfrak{H}}}, \quad \overline{\mathfrak{C}} = \dot{\overline{\mathfrak{E}}} + \overline{\rho\mathfrak{v}}, \quad Div\,\overline{\mathfrak{E}} = \overline{\rho}. \tag{3}$$

Considérons maintenant de plus près les valeurs moyennes $\overline{\rho}$ et $\overline{\rho\mathfrak{v}}$, et introduisons à cet effet pour chaque électron le vecteur:

$$\mathfrak{p} = \varepsilon\,\mathfrak{r}, \tag{4}$$

[1]) Pour ceux qui désireraient plus de développements, je renvoie a ma thèse de doctorat:

Beschouwingen over de lichtvoortplanting in dispergeerende middenstoffen, Leyden, 1905.

où ε représente la charge de l'électron et $\mathfrak{r}$ son écartement de la position d'équilibre. Pour une molécule qui ne contient qu' un seul électron négatif, ce vecteur $\mathfrak{p}$ est ce qu'on appelle le moment électrique. Dans le cas plus général d'une particule contenant plusieurs électrons, le moment est déterminé par

$$\mathfrak{p} = \Sigma\, \varepsilon \mathfrak{r}, \tag{4'}$$

où il faut étendre la sommation à tous les électrons de la particule, positifs tant que négatifs, ε étant positif pour les premiers et négatif pour les seconds, et $\mathfrak{r}$ désignant la distance d'un électron à une origine arbitraire. Une formule analogue s' applique au cas d'une charge distribuée arbitrairement d'une manière continue dans l'espace occupé par la molécule. Dans ce cas, on aura

$$\mathfrak{p} = \int \rho\, \mathfrak{r}\, d\tau', \tag{4''}$$

$d\tau'$ désignant un élément de volume de la particule et l'intégration étant étendue à toute la particule.

Nous tirons de (4)

$$\dot{\mathfrak{p}} = \varepsilon\, \mathfrak{v};$$

de même de (4')

$$\dot{\mathfrak{p}} = \Sigma\, \varepsilon\, \mathfrak{v},$$

et de (4'')

$$\dot{\mathfrak{p}} = \int \rho\, \mathfrak{v}\, d\tau'.$$

Donc, dans tous les cas nous trouvons pour la valeur moyenne $\overline{\rho \mathfrak{v}}$, prise pour un espace T infiniment petit dans le sens physique:

$$\overline{\rho \mathfrak{v}} = \frac{1}{T} \Sigma\, \dot{\mathfrak{p}}, \tag{5}$$

où la somme est étendue à toutes les particules de l'espace T.

Introduisons encore le vecteur $\mathfrak{P}$ défini par l'équation

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{T} \Sigma\, \mathfrak{p}, \tag{6}$$

où le signe Σ a la même signification que dans (5). Nous appellerons ce vecteur le moment électrique par unité de volume. Nous pouvons

le trouver aussi en multipliant par N, c. à d. par le nombre de particules par unité de volume, la valeur moyenne de $\mathfrak{p}$ pour les particules de l'espace T. Il résulte de (5) et (6)

$$\overline{\rho \mathfrak{v}} = \dot{\mathfrak{P}},$$

et la dernière des équations (3) devient:

$$\overline{\mathfrak{C}} = \dot{\overline{\mathfrak{E}}} + \dot{\mathfrak{P}},$$

ou bien, si l'on pose:

$$\overline{\mathfrak{E}} + \mathfrak{P} = \mathfrak{D}, \tag{7}$$

$$\overline{\mathfrak{C}} = \dot{\mathfrak{D}}. \tag{8}$$

De plus, on peut démontrer la relation:

$$\rho = - Div \, \mathfrak{P},$$

et on trcuve qu'en vertu de (7) et (3)

$$Div \, \mathfrak{D} = 0.$$

On voit que le vecteur $\mathfrak{D}$ joue un rôle tout à fait analogue à celui du déplacement diélectrique dans les équations ordinaires de Maxwell.

Notre système d'équations devient maintenant:

$$Rot \, \overline{\mathfrak{H}} = \frac{1}{c} \overline{\mathfrak{C}}, \quad Rot \, \overline{\mathfrak{E}} = - \frac{1}{c} \dot{\overline{\mathfrak{H}}}, \quad \overline{\mathfrak{C}} = \dot{\mathfrak{D}}, \quad Div \, \mathfrak{D} = 0, \quad \mathfrak{D} = \overline{\mathfrak{E}} + \mathfrak{P}. \tag{10}$$

§ 2. *Equation différentielle pour le moment* $\mathfrak{P}$.

Pour trouver la relation entre $\mathfrak{P}$ et les autres vecteurs, nous nous servirons des équations du mouvement des électrons négatifs. Si l'on désigne par ξ, η, ζ les composantes du déplacement, nos hypothèses conduisent à la formule:

$$m \ddot{\xi} = - \beta \dot{\xi} - \alpha \xi + \varepsilon \mathfrak{E}_x, \tag{11}$$

et à deux autres de la même forme pour les autres composantes.

Dans ces équations, m, β et α sont des constantes positives, et il faut prendre pour $\mathfrak{E}$ la force électrique telle qu'elle serait en l'absence

de la particule elle-même. En effet, dans les autres termes de l'équation on a déjà tenu compte des forces exercées sur l'électron par le reste de la particule dont elle fait partie.

Puis nous trouvons facilement

$$\mathfrak{p}_x = \varepsilon \xi, \text{ etc.}, \tag{12}$$

de sorte que les équations du mouvement prennent la forme:

$$m \ddot{\mathfrak{p}}_x + \beta \dot{\mathfrak{p}}_x + \alpha \mathfrak{p}_x = \varepsilon^2 \mathfrak{E}_x, \text{ etc.} \tag{13}$$

Les coefficients m, β, α et ε peuvent avoir des valeurs inégales pour les différents électrons contenus dans une même molécule, mais les mêmes valeurs reviendront pour ceux de toute autre molécule. Nous pouvons donc diviser les électrons en groupes, tels que pour tous les électrons du même groupe m, β, α et ε ont les mêmes valeurs. Pour les substances dont le spectre offre des raies nombreuses, il sera nécessaire d'imaginer un grand nombre de ces groupes. Nous admettrons pourtant que dans l'espace T il se trouve un grand nombre d'électrons de chaque groupe.

Dans ces conditions, nous considérerons le vecteur $\mathfrak{P}$ comme la résultante d'un certain nombre de vecteurs $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{P}_2$ etc., correspondant chacun à un des groupes d'électrons. De même, nous distinguerons par des indices les valeurs de m, β, α, ε et $\mathfrak{p}$ pour les différents groupes et celles de N, le nombre d'électrons par unité de volume. Ce nombre n'est pas nécessairement le même pour tous les groupes, bien que ce soit là l'hypothèse la plus naturelle et la plus simple.

D'après ce qui vient d'être dit, on a pour les électrons du premier groupe les équations:

$$m_1 \ddot{\mathfrak{p}}_{1x} + \beta_1 \dot{\mathfrak{p}}_{1x} + \alpha_1 \mathfrak{p}_{1x} = \varepsilon_1{}^2 \mathfrak{E}_x, \text{ etc.} \tag{14}$$

Pour en déduire les équations pour les composantes de $\mathfrak{P}_1$, il faut écrire les formules pour tous les électrons du premier groupe dans l'espace T, prendre les valeurs moyennes de tous les termes et puis multiplier par N_1. Le premier membre de l'équation qu'on trouve de cette manière s'obtient directement en remplaçant, dans la formule (14), $\mathfrak{p}_1$ par $\mathfrak{P}_1$. Quant au second membre, on n'obtient pas, comme on pourrait le croire au premier abord, $N_1 \varepsilon_1{}^2 \overline{\mathfrak{E}}_x$ etc. En effet, $\overline{\mathfrak{E}}_x$ est la valeur moyenne calculée pour *tous* les points de l'espace T, tandis

qu'ici nous avons affaire à la valeur moyenne de $\mathfrak{E}_x$ aux points à l'intérieur des électrons du premier groupe situés dans l'espace T. Nous la désignerons par $\mathfrak{E}_{x_1}$ et nous indiquerons par $\mathfrak{E}_{y_1}$, $\mathfrak{E}_{z_1}$ les valeurs moyennes correspondantes des autres composantes. Si maintenant nous posons:

$$\overline{\mathfrak{E}}_x = \overline{\mathfrak{E}}_{x_1} - \mathfrak{q}_{1x}, \text{ etc.},$$

nous pouvons déterminer le vecteur $\mathfrak{q}_1$ en considérant de plus près la force électrique en un certain point du milieu. Décrivons autour de ce point une sphère bien petite, mais encore beaucoup plus grande que l'espace T qui nous a servi à calculer les valeurs moyennes. Nous pouvons regarder la force électrique comme la résultante des trois parties suivantes: 1°. la force qui provient des électrons situés au-dedans de la sphère, 2°. celle qui est due aux autres électrons, 3°. celle qui appartient au champ électrique externe, pouvant exister indépendamment des électrons du corps considéré. Les deux dernières parties auront sensiblement les mêmes valeurs en tous les points de l'espace T. Elles ne contribueront donc en rien au vecteur $\mathfrak{q}_1$, et ce dernier dépendra seulement de ce qui se passe dans un espace infiniment petit dans le sens physique autour du point considéré. Remarquons encore qu'on aura $\mathfrak{q}_1 = 0$ si tous les électrons dans cet espace restent dans leurs positions d'équilibre. Les déplacements, et par conséquent les grandeurs $\mathfrak{p}$, $\dot{\mathfrak{p}}$ etc. étant très petits, nous pouvons considérer $\mathfrak{q}_1$ comme une fonction linéaire et homogène de $\mathfrak{p}$, $\dot{\mathfrak{p}}$ etc., ou bien de $\mathfrak{P}$, $\dot{\mathfrak{P}}$ etc. En poussant plus loin cet examen on démontre que ce ne sont que les termes proportionnels à $\mathfrak{P}$ qui ont une valeur sensible. Nous pouvons donc admettre que les composantes de $\mathfrak{q}_1$ sont des fonctions linéaires et homogènes de celles de $\mathfrak{P}$. Du reste, il est clair que dans un milieu isotrope $\mathfrak{q}_{1x}$ ne peut dépendre que de $\mathfrak{P}_x$. Enfin, à cause de la distribution parfaitement irrégulière des électrons, nous pouvons admettre que $\mathfrak{P}_1$ est proportionnel à $\mathfrak{P}$, de sorte qu'on obtient:

$$N_1 \varepsilon_1{}^2 \mathfrak{q}_{1x} = s_1 \mathfrak{P}_{1x}, \text{ etc.} \tag{15}$$

En fin de compte les équations différentielles pour $\mathfrak{P}_1$ deviennent:

$$m_1 \ddot{\mathfrak{P}}_{1x} + \beta_1 \dot{\mathfrak{P}}_{1x} + (\alpha_1 - s_1)\mathfrak{P}_{1x} = N_1 \varepsilon_1{}^2 \overline{\mathfrak{E}}_x, \text{ etc.} \tag{16}$$

Les équations pour les autres groupes d'électrons prennent la même forme.

§ 3. *Déduction d'une formule de dispersion.*

Appliquons ces résultats à la propagation d'un faisceau de lumière homogène dont la période vibratoire est p. Nous tirons de (16):

$$\mathfrak{P}_1 = \frac{N_1 \varepsilon_1^2}{m_1 (q_1^2 - p^2) + i \beta_1 p} \overline{\mathfrak{E}}, \tag{17}$$

où

$$q_1^2 = \frac{\alpha_1 - s_1}{m_1}.$$

Nous pouvons appeler q_1 la fréquence des vibrations propres au premier groupe d'électrons, cette fréquence différant cependant de celle des vibrations propres à une molécule isolée, à cause de l'action mutuelle des électrons.

Il suit de (17):

$$\mathfrak{P} = \sum_k \frac{N_k \varepsilon_k^2}{m_k (q_k^2 - p^2) + i \beta_k p} \overline{\mathfrak{E}}, \tag{18}$$

où la somme doit s'étendre à tous les groupes d'électrons. Les coefficients β seront toujours très petits. Quand il ne s'agit pas de fréquences voisines de celles des vibrations propres à un groupe d'électrons, c'est-à-dire tant qu'il ne s'agit pas de la lumière qu'on trouve dans le voisinage immédiat d'une raie spectrale, nous pouvons négliger les termes multipliés par ces coefficients. Posant dans ce cas:

$$\frac{1}{V_p^2} = \frac{1}{c^2} \left\{ 1 + \sum_k \frac{N_k \varepsilon_k^2}{m_k (q_k^2 - p^2)} \right\}, \tag{19}$$

nous tirons de (18) et (19):

$$\frac{1}{V_p^2} \frac{\partial^2 \overline{\mathfrak{E}}}{\partial t^2} = \Delta \overline{\mathfrak{E}}, \qquad \frac{1}{V_p^2} \frac{\partial^2 \overline{\mathfrak{H}}}{\partial t^2} = \Delta \overline{\mathfrak{H}}. \tag{20}$$

Ces formules montrent que la grandeur V_p n'est autre chose que la vitesse de propagation pour des rayons de fréquence p. Désignant par n l'indice de réfraction correspondant, par λ la longueur d'onde dans l'éther libre, de sorte que $\lambda = \frac{2\pi c}{p}$, et par λ_k la longueur d'onde

dans l'éther libre pour la fréquence q_k $(\lambda_k = \frac{2\pi c}{q_k})$, nous déduisons de (19) la formule de dispersion:

$$n^2 = 1 + \sum_k \left\{ \frac{N_k \varepsilon_k^2}{4\pi^2 c^2 m_k} \frac{\lambda_k^2}{1 - \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2}} \right\}. \tag{21}$$

Dans bien des cas nous obtenons des résultats satisfaisants en n'admettant que deux groupes d'électrons, la fréquence des vibrations propres à l'un de ces groupes correspondant à un point de l'infra-rouge du spectre, celle des vibrations propres à l'autre à un point de l'ultra-violet. Nous trouvons alors:

$$n^2 = 1 + \frac{N_1 \varepsilon_1^2}{4\pi^2 c^2 m_1} \frac{\lambda_1^2}{1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^2} + \frac{N_2 \varepsilon_2^2}{4\pi^2 c^2 m_2} \frac{\lambda_2^2}{1 - \left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right)^2}, \tag{21'}$$

formule que nous pouvons mettre sous la forme bien connue:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}, \tag{22}$$

en posant:

$$\left.\begin{aligned} b^2 &= 1 + \frac{N_1 \varepsilon_1^2 \lambda_1^2}{4\pi^2 c^2 m_1} + \frac{N_2 \varepsilon_2^2 \lambda_2^2}{4\pi^2 c^2 m_2}, \\ M_1 &= \frac{N_1 \varepsilon_1^2 \lambda_1^4}{4\pi^2 c^2 m_1}, \quad M_2 = \frac{N_2 \varepsilon_2^2 \lambda_2^4}{4\pi^2 c^2 m_2}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

§ 4. *Comparaison avec les observations.*

Les grandeurs λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'onde dans l'éther libre de la lumière la plus absorbée. En effet, à mesure que λ se rapproche de λ_k, et par conséquent p de q_k, l'influence du terme de la formule (18) qui contient $i\,\beta_k$, et qui indique une absorption, se fait de plus en plus sentir.

MM. Rubens et Nichols ont déterminé pour quelques substances la longueur d'onde des rayons du spectre infra-rouge qui sont les plus absorbés. Ils isolèrent ces rayons en se servant de la propriété, que ce sont précisément ceux qui sont réfléchis avec la plus grande intensité. Après quatre ou cinq réflexions successives sur la substance examinée,

on obtient un faisceau dans lequel tous les rayons d'une longueur d'onde différente de celle des rayons les plus absorbés sont devenus insensibles. A l'aide de ces déterminations MM. RUBENS et NICHOLS ont calculé les constantes dans la formule (22).

Pour le sel gemme ces constantes sont:

$$b^2 = 5{,}1790, \quad \lambda_1{}^2 = 0{,}016210.10^{-8}, \quad \lambda_2{}^2 = 3149{,}3.10^{-8},$$
$$M_1 = 0{,}018496.10^{-8}, \quad M_2 = 8977{,}0.10^{-8},$$

les longueurs d'onde étant exprimées en centimètres.

Le tableau suivant contient les valeurs de l'indice de réfraction, calculées avec ces constantes.

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	différence
434	1,5606	1,5607	— 1
589	1,5441	1,5441	0
8670	1,5030	1,5030	0
20570	1,3735	1,3735	0
22300	1,3403	1,340	—

Pour la sylvine on a:

$$b^2 = 4{,}5531, \quad \lambda_1{}^2 = 0{,}02394.10^{-8}, \quad \lambda_2{}^2 = 4517{,}1.10^{-8},$$
$$M_1 = 0{,}0150.10^{-8}, \quad M_2 = 1074{,}7.10^{-8},$$

ce qui donne:

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	différence
434	1,5048	1,5048	0
589	1,4899	1,4900	— 1
7080	1,4653	1,4653	0
20600	1,3882	1,3882	0
22500	1,3638	1,369	—

Nous pouvons encore ajouter les nombres suivants pour la fluorine, empruntés aux calculs de M. PASCHEN sur les formules de dispersion:

$$b^2 = 6{,}0910, \quad \lambda_1{}^2 = 0{,}008884.10^{-8}, \quad \lambda_2{}^2 = 1258{,}5.10^{-8},$$
$$M_2 = 0{,}0061209.10^{-8}, \quad M_2 = 5099{,}1.10^{-8}.$$

Les formules (23) nous permettent maintenant de calculer les grandeurs

$$\frac{1}{4\pi^2 c^2}\,\frac{N_1 \varepsilon_1{}^2}{m_1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{4\pi^2 c^2}\,\frac{N_2 \varepsilon_2{}^2}{m_2}.$$

Je trouve ainsi, pour le sel gemme [1]):

$$\frac{1}{4\pi^2c^2}\frac{N_1\varepsilon_1{}^2}{m_1} = 7{,}00 . 10^9 \; (\lambda_1{}^2 = 0{,}01621 . 10^{-8}),$$

$$\frac{1}{4\pi^2c^2}\frac{N_2\varepsilon_2{}^2}{m_2} = 9{,}05 . 10^4 \; (\lambda_2{}^2 = 3149{,}3 . 10^{-8});$$

pour la sylvine:

$$\frac{1}{4\pi^2c^2}\frac{N_1\varepsilon_1{}^2}{m_1} = 2{,}74 . 10^9 \; (\lambda_1{}^2 = 0{,}02394 . 10^{-8}),$$

$$\frac{1}{4\pi^2c^2}\frac{N_2\varepsilon_2{}^2}{m_2} = 5{,}27 . 10^4 \; (\lambda_2{}^2 = 4517{,}1 . 10^{-8};$$

et pour la fluorine:

$$\frac{1}{4\pi^2c^2}\frac{N_1\varepsilon_1{}^2}{m_1} = 7{,}76 . 10^9 \; (\lambda_1{}^2 = 0{,}008884 . 10^{-8}),$$

$$\frac{1}{4\pi^2c^2}\frac{N_2\varepsilon_2{}^2}{m_2} = 32{,}2 . 10^4 \; (\lambda_2{}^2 = 1258{,}47 . 10^{-8}).$$

On voit que la valeur de $\frac{N\varepsilon^2}{m}$ est toujours considérablement plus élevée pour les électrons dont la période des vibrations propres correspond au spectre ultra-violet que pour ceux dont la fréquence correspond au spectre infra-rouge. En outre, elle semble augmenter régulièrement à mesure que la fréquence des vibrations propres s'élève. Quant aux quantités N_1 et N_2, nous avons déjà remarqué qu'il est le plus naturel de les considérer comme égales entre elles. Il faut donc attribuer les différences dont il s'agit à l'expression $\frac{\varepsilon^2}{m}$.

Ce résultat ne s'accorde pas avec l'idée générale, qui consiste à regarder la charge d'un électron comme une quantité élémentaire d'électricité et à considérer tous les électrons, du moins tous les électrons négatifs,

---

[1]) L'unité de quantité d'électricité dont nous nous servons ici est égale à $\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \times$ l'unité électrostatique ordinaire.

comme égaux entre eux, à moins qu'on ne suppose les électrons, dont il s'agit ici, liés à des masses matérielles différentes [1]).

Les différences entre les résultats que nous venons de trouver pour les différents électrons sont en effet très grandes. Aussi pourrait-on, pour expliquer ces différences, supposer que les fréquences correspondant à l'infra-rouge sont dues aux électrons positifs, dont la masse est, comme l'indiquent plusieurs phénomènes, du même ordre de grandeur que celle d'un atome. C'est sur cette hypothèse que DRUDE a fondé les considérations sur lesquelles je reviendrai à la fin de ce travail.

§ 5. *Dispersion dans la vapeur de sodium.*

On pourrait peut-être mieux juger de ces questions, si l'on pouvait combiner les résultats déduits des phénomènes de la dispersion avec les valeurs de $\frac{\varepsilon}{m}$ fournies par le phénomène de ZEEMAN. Seulement, on ne peut pas faire des observations sur ce phénomène avec les substances solides auxquelles se rapportent les résultats du § précédent. Il faudra donc avoir recours aux expériences faites avec des corps gazeux, p. e. avec la vapeur de sodium. Pour les électrons de cette substance, le phénomène de ZEEMAN conduit à la valeur $\frac{\varepsilon}{m} = 17.10^{17}$. D'un autre côté, M. WOOD a fait des expériences sur la dispersion dans la vapeur du sodium [2]).

J'ai essayé de diverses manières de déduire de ces observations les constantes de la formule de dispersion. Je m'étendrai un peu longuement sur ces calculs, parce qu'ils nous permettent de juger de la valeur qu'on peut attacher aux formules de dispersion.

La vapeur de sodium dont il est question ici a, outre les deux raies D_1 et D_2, une raie dans la partie ultra-violette du spectre, laquelle cependant est sans influence sensible sur les indices de réfraction dans le spectre visible. Traitant les raies D comme une seule bande d'absorption, avec une longueur d'onde $\lambda_1 = 589{,}3 . 10^{-7}$, intermédiaire entre

[1]) Nous devons cependant faire observer que dans ces conditions il faudrait abandonner l'idée que toute masse pourrait être considérée comme masse électromagnétique.

[2]) R. W. WOOD. On the Dispersion of Sodium Vapour, *Phil. Mag.*, VI, tome 8, pag. 293.

les valeurs pour les deux raies, M. Wood met la formule de dispersion sous la forme:

$$n^2 = 1 + \frac{m\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

où

$$m = 0{,}000055,$$

ce qui correspond dans notre manière d'écrire la formule à

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}, \tag{24}$$

où

$$b^2 = 1{,}000055 \quad \text{et} \quad M_1 = 0{,}00001910 \, . \, 10^{-8}.$$

La valeur donnée de m est la moyenne de celles trouvées pour

$$\lambda = 546 \, . \, 10^{-7} \qquad n = 0{,}999829 \qquad m = 0{,}000056$$

et

$$\lambda = 585 \, . \, 10^{-7} \qquad n = 0{,}998172 \qquad m = 0{,}000054.$$

Au moyen de ces nombres on peut dresser le tableau suivant:

$\lambda . 10^7$	n (calculé)	n (observé)	Différence
750,0	1,000072	1,000117	— 45
631,0	1,000215	1,000197	+ 18
620,0	1,000259	1,000291	— 32
613,7	1,000353	1,000335	+ 18
605,5	1,000521	1,000523	— 2
601,3	1,000746	1,000658	+ 98
585,0	0,998137	0,998172	— 35
584,3	0,998398	0,998492	— 94
582,7	0,998791	0,998862	— 71
580,7	0,998998	0,999093	— 95
575,0	0,999454	0,999505	— 51
570,0	0,999601	0,999599	+ 2
546,0	0,999828	0,999829	— 1
540,0	0,999856	0,999848	+ 8
530,0	0,999883	0,999880	+ 3
450,0	0,999962	0,999951	+ 11

On voit que la formule s'accorde assez bien avec les observations. Seulement, à mesure qu'on s'approche du maximum d'absorption, qui

est indiqué par le trait horizontal dans le tableau, les différences entre les valeurs observées et calculées augmentent, peut-être à cause des termes contenant βp (dans la formule 18). Pour les longueurs d'onde dans le voisinage immédiat des raies D, M. WOOD donne la troisième colonne du tableau suivant:

$\lambda . 10^7$	n (observé)	n (calculé par la formule (24))	n (calculé par la formule (25))
588,84	0,9443	0,9450	0,9443
588,66	0,9770	0,9750	0,9773
588,5	0,9860	0,9830	0,9860
588,2	0,9908	0,9890	0,9913
587,5	0,9954	0,9958	0,9954

Il faut remarquer qu'ici les valeurs de la deuxième colonne n'ont pas été observées directement. En effet, ces valeurs se rapportent, comme celles du premier tableau, à la vapeur très dense qu'on obtient en portant à la température de 640° un tube vide contenant un petit morceau de sodium; or, dans cette vapeur, la lumière des longueurs d'onde du second tableau est trop fortement absorbée pour permettre l'observation. Les indices de réfraction, réunis dans ce tableau, ont été déduits par le calcul des indices mesurés pour une vapeur moins dense.

La valeur trouvée pour la constante M_1 donne $\frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{N\varepsilon^2}{m} = 1{,}083 . 10^4$, ce qu'on peut combiner maintenant avec la valeur $\frac{\varepsilon}{m} = 17 . 10^{17}$, tirée du phénomène de ZEEMAN. Cependant, comme les expressions contiennent trois grandeurs inconnues, il est nécessaire de faire intervenir une troisième donnée. Or, nous pouvons emprunter aux expériences de M. J. J. THOMSON [1]) la valeur de ε, $\varepsilon = 12 . 10^{-10}$, ce qui donne $m = 7 . 10^{-26}$, $N = 1{,}9 . 10^{17}$. Le nombre qu'on trouve de cette manière pour N est beaucoup plus petit que celui qu'on tire des considérations de M. v. D. WAALS. Ainsi pour l'air sous la pression ordinaire et à la température de 0°, ce dernier nombre est $N = 10^{20}$. Pour expliquer ce résultat, on peut admettre qu'il n'y a qu'une très petite partie des

[1]) J. J. THOMSON, Conduction of Electricity through gases, ch. VI, pag. 129.

atomes de sodium qui prennent part à l'absorption [1]; mais il se peut aussi que, par suite de quelque défaut dans les hypothèses, les constantes de la formule de dispersion n'aient pas exactement la signification que leur assigne la théorie que j'ai exposée.

La théorie nous fait penser qu'on obtiendra une meilleure formule de dispersion en employant deux termes correspondant aux deux raies *D*. Aussi M. Wood espère-t-il pouvoir représenter ainsi les indices de réfraction pour les longueurs d'onde, voisines de celles des raies. Remarquons à ce propos que, dans le voisinage des raies, l'absorption devra se faire sentir et qu' ainsi la formule, qui ne tient pas compte de ce phénomène, doit devenir inexacte. Quoi qu'il en soit, si l'on détermine les constantes de la formule:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - 589{,}61^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - 589{,}02^2} \tag{25}$$

de telle manière qu'elle donne pour trois des valeurs de λ du second tableau la valeur observée de n, on pourra s'attendre à de petites différences dans les valeurs de n pour les longueurs d'onde voisines. Cependant, cela ne prouve rien pour la valeur théorique de la formule. La fonction n n'est pas tellement irrégulière qu'elle ne puisse être convenablement représentée, dans cette petite partie du spectre, par une formule à trois constantes. Pour qu'une telle formule ait une valeur théorique, il faudrait qu'elle s'applique aussi aux valeurs des variables plus ou moins éloignées de celles qui ont servi au calcul des constantes. Il est clair que la formule à trois constantes comprend comme un cas particulier la formule (24); en effet elle se transforme en cette dernière si pour b^2 et M_1 on prend les valeurs (24) et pour M_2 la valeur 0. Or, en appliquant le calcul des erreurs, on voit qu'on pourra toujours obtenir un système de valeurs des trois constantes qui fournit une concordance meilleure. Mais, si la théorie est bien fondée, la formule (25) doit être bien supérieure à (24).

L'exemple en question est très propre à illustrer ce que je viens de dire. D'abord, j'ai calculé les constantes M_1, M_2 et b^2 de telle manière que la formule (25) représente exactement les valeurs de l'indice de réfraction pour $\lambda = 588{,}84.10^{-7}$, $\lambda = 588{,}5.10^{-7}$ et $\lambda = 587{,}5.10^{-7}$.

---

[1]) H. A. Lorentz, De absorptie- en emissiebanden van gasvormige lichamen, *Versl. Kon. Akad. v. Wet.*, Dec. 1905.

Pour toutes ces valeurs l'influence de l'absorption est perceptible, et pourtant, comme on le voit d'après le tableau de la page 329, je trouve dans le voisinage immédiat des raies D un meilleur accord avec les observations qu'on ne le trouve à l'aide de la formule (24).

Mais il est bien évident que cet accord est dû uniquement au grand nombre (3) de constantes et à la petitesse de l'intervalle auquel nous avons appliqué la formule. Dès qu'on s'éloigne de cet intervalle, les écarts deviennent considérables. Les valeurs des constantes étant:

$$b^2 = 0{,}9924 \quad M_1 = -0{,}00003768 . 10^{-8} \quad M_2 = 0{,}00003002 . 10^{-8},$$

on trouverait pour les grandes longueurs d'onde $n^2 < b^2$ et pour les petites $n^2 > b^2$, tandis que selon les observations c'est le contraire qui doit avoir lieu. En outre il faut remarquer qu'une valeur négative de M_1 s'oppose aux hypothèses des §§ 1—3.

Il importe encore d'essayer de représenter les indices pour le spectre entier, en calculant les constantes M_1, M_2 et b^2 au moyen de trois observations relatives à des longueurs d'onde correspondant à des points où l'absorption n'a pas d'influence sensible sur la vitesse de propagation. A cet effet j'ai déterminé les coefficients M_1 et M_2 en me servant des valeurs observées de l'indice de réfraction pour $\lambda = 631{,}0 . 10^{-7}$, $\lambda = 601{,}3 . 10^{-7}$ et $\lambda = 540{,}0 . 10^{-7}$, et puis j'ai calculé b^2 de telle sorte que l'erreur moyenne fût nulle. Avec les valeurs ainsi trouvées:

$$b^2 = 1{,}000086 \quad M_1 = 0{,}000005156 . 10^{-8} \quad M_2 = 0{,}000013424 . 10^{-8},$$

j'ai calculé les indices contenus dans le tableau suivant:

$\lambda . 10^7$	n (calculé)	n (observé)	Différence
750,0	1,000086	1,000117	— 31
631,0	1,000225	1,000197	+ 28
620,0	1,000292	1,000291	+ 1
613,7	1,000358	1,000335	+ 23
605,5	1,000519	1,000523	— 4
601,3	1,000686	1,000658	+ 28
585,0	0,998137	0,998172	— 35
584,3	0,998412	0,998492	— 80
582,7	0,998815	0,998862	— 47
580,7	0,999105	0,999093	+ 12
575,0	0,999480	0,999505	— 25

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	Différence
570,0	0,999625	0,999599	+ 26
546,0	0,999854	0,999829	+ 25
540,0	0,999876	0,999848	+ 28
530,0	0,999903	0,999880	+ 23
450,0	0,999979	0,999951	+ 28.

On voit que l'accord est ici un peu meilleur que dans le tableau de la page 328, mais cela ne suffit pas pour prouver la supériorité de la formule (25). Ajoutons cependant que la circonstance que les écarts ne sont pas beaucoup moindres que dans le premier tableau ne prouve rien non plus contre la théorie. En effet, tant que la longueur d'onde n'est pas voisine de 589.10^{-7}, les dénominateurs des deux derniers termes de (25) sont presque égaux, de sorte qu'on peut additionner en prenant la somme des numérateurs et en prenant pour dénominateur une valeur moyenne. Nous retombons alors sur la formule (24). Ce n'est que dans le voisinage de la longueur d'onde des raies D que la différence des dénominateurs est considérable par rapport à leurs valeurs elles-mêmes; c'est donc ici que la formule (25) devrait être beaucoup meilleure que (24), s'il n'y avait pas d'absorption. Mais dans cette partie du spectre la formule (25) donne:

$\lambda.10^7$	n (calculé)	n (observé)	différence
588,84	0,9646	0,9443	+ 203
588,66	0,9821	0,9770	+ 51
588,5	0,9871	0,9860	+ 11
588,2	0,9907	0,9908	— 1
587,5	0,9953	0,9954	— 1

Les différences dans les premières lignes de ce tableau sont très grandes. De plus les écarts sont de signes contraires à ceux qui devraient exister parce qu'on a négligé l'absorption. En effet, de la formule (18) on déduit, en tenant compte des termes contenant β, que n^2 doit être égal à la partie réelle de

$$1 + \Sigma \left\{ \frac{N_k \varepsilon_k^2}{4\pi^2 c^2 m_k} \frac{\lambda_k^2}{1 - \frac{\lambda_k^2}{\lambda^2} + i \frac{\beta_k}{2\pi c m} \frac{\lambda_k^2}{\lambda}} \right\},$$

ce qui donne, au lieu de la formule (21'),

$$n^2 = 1 - \frac{N_1 \varepsilon_1^2}{4\pi^2 c^2 m_1} \frac{\lambda_1^2}{\left(\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2} - 1\right) + \frac{\beta^2 \lambda_1^4}{4\pi^2 c^2 m^2 (\lambda_1^2 - \lambda^2)}} - \frac{N_2 \varepsilon_2^2}{4\pi^2 c^2 m_2} \frac{\lambda_2^2}{\left(\frac{\lambda_2^2}{\lambda^2} - 1\right) + \frac{\beta^2 \lambda_2^4}{4\pi^2 c^2 m^2 (\lambda_2^2 - \lambda^2)}},$$

formule trop compliquée pour être pratique. On voit cependant, puisque pour tous les termes du tableau ci-dessus $\lambda^2 < \lambda_1^2$ et λ_2^2, qu'elle diffère de (21′) seulement par les dénominateurs des deux derniers termes, qui dans (21′) sont tous les deux plus petits, de sorte que ces termes sont plus grands et que la formule (21′), qu'on obtient en négligeant l'absorption, donne pour n^2 des valeurs plus petites que celles qu'on obtiendrait en tenant compte de l'absorption.

Remarquons encore que les nombres trouvés pour M_1 et M_2 conduisent à des valeurs de $\frac{N_1 \varepsilon_1^2}{m_1}$ et $\frac{N_2 \varepsilon_2^2}{m_2}$ qui sont du même ordre de grandeur que celle que nous avons calculée à la page 329. Cependant, l'une de ces valeurs est presque le triple de l'autre. Il serait bien étrange que pour les deux groupes d'électrons correspondant aux deux raies D, dont les périodes des vibrations propres sont presque égales, les valeurs de $\frac{N\varepsilon^2}{m}$ fussent à ce point différentes.

§ 6. *Hypothèses modifiées.*

En somme, les considérations précédentes me semblent montrer que la formule (22), qui en général représente d'une manière satisfaisante la relation entre la longueur d'onde et l'indice de réfraction, est en défaut dans certains cas [1]), et notamment que la signification des constantes doit être différente de celle indiquée par la théorie.

Il faudra donc modifier les hypothèses, et je crois que c'est surtout la quatrième qui doit être corrigée. Dans les considérations que je me permets de faire suivre maintenant, je me bornerai à une modification qui conduit à la formule déjà trouvée, avec un changement dans la signifi-

[1]) En particulier peut être quand on a deux raies spectrales très voisines.

cation des constantes, mais qui laisse place à la possibilité d'obtenir pour certains cas, au lieu de la formule (22), une autre plus compliquée, qu'on ne saurait trouver avec les hypothèses simples dont nous nous sommes servis d'abord. Du reste, je ne m'occuperai pas, dans ce travail, de ces équations d'une forme nouvelle.

Nous allons regarder une molécule comme un seul système à (au moins) autant de degrés de liberté qu'il y a de raies dans le spectre de la substance considérée, et dont les modes de mouvement normaux [1]) correspondent à ces raies spectrales. Cette hypothèse est beaucoup plus générale que celle du § 1. En effet, on n'a même pas besoin ici de parler d'électrons distincts. On pourrait fort bien imaginer une charge distribuée d'une manière quelconque dans la molécule. Cependant, pour fixer les idées, et aussi pour ne pas trop m'éloigner des hypothèses généralement admises, je m'en tiendrai, au moins en ce qui concerne la charge négative, aux électrons distincts. A la vérité, cela n'a aucune influence sur les formules du § suivant.

Signalons encore un avantage de la nouvelle hypothèse C'est qu'elle pourra peut-être nous donner une explication des régularités qu'on a observées dans la structure des spectres, régularités qui doivent rester inexpliquées, si l'on suppose que les mouvements qui donnent lieu aux diverses raies spectrales sont entièrement indépendants les uns des autres.

D'autres considérations nous conduisent également à l'hypothèse que les particules vibrantes sont des systèmes matériels compliqués. On n'a qu' à songer p. e. à la théorie du phénomène de ZEEMAN sous ses formes les plus compliquées [2]).

§ 7. *Déduction de la formule de dispersion dans la nouvelle hypothèse.*

Il n'y a rien à changer aux considérations du § 1 et le problème revient donc à rechercher la relation entre les vecteurs qui déterminent le champ électromagnétique et le vecteur $\mathfrak{P}$. (Il est évident que ce dernier se rapporte maintenant à la molécule totale; il devra donc être calculé à l'aide d'une des formules (4′) ou (4″) et (6)). Il faut à cet effet trouver les équations du mouvement de la molécule.

---

[1]) Voir RAYLEIGH, Theory of Sound, I, Ch. IV.

[2]) H. A. LORENTZ, Beschouwingen over den invloed van een magnetisch veld op de uitstraling van het licht. *Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amst.*, tome VII, page 113.

Nous déterminerons la position de la molécule par n coordonnées générales $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_n$, qui sont toutes nulles dans la position d'équilibre et qui ont toujours des valeurs très petites. Les équations du mouvement sont alors:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\xi}_1}\right) + \frac{\partial F}{\partial \dot{\xi}_1} + \frac{\partial U}{\partial \xi} = X_1, \text{ etc.,} \tag{26}$$

où T est une fonction homogène des grandeurs $\dot{\xi}_1$, du second degré et à coefficients constants. On peut admettre la même chose de F, et considérer U comme une fonction semblable des ξ.

Je commence par négliger la résistance qui s'oppose au mouvement, et qui est représentée par le terme $\frac{\partial F}{\partial \dot{\xi}_1}$.

D'après un théorème bien connu, on peut choisir un système de coordonnées ξ tel que T ne contienne que les carrés des $\dot{\xi}$, et U les carrés des ξ. Les grandeurs ainsi déterminées sont appelées coordonnées normales. La propriété caractéristique [1]) de ces coordonnées, c'est que chacune d'elles définit un mode de mouvement qui peut exister indépendamment de tous les autres. Nous admettrons que l'influence mutuelle des diverses molécules n'est pas telle qu'elle affecte cette propriété des coordonnées ξ.

La grandeur T représente la force vive du système. Nous pouvons l'exprimer par

$$T = \frac{1}{2} m_1 \dot{\xi}_1{}^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\xi}_2{}^2 + \ldots\ldots + \frac{1}{2} m_n \dot{\xi}_n{}^2, \tag{27a}$$

et de même nous avons pour U, l'énergie potentielle,

$$U = \frac{1}{2} \alpha_1 \xi_1{}^2 + \frac{1}{2} \alpha_2 \xi_2{}^2 + \ldots\ldots + \frac{1}{2} \alpha_n \xi_n{}^2. \tag{27b}$$

Quant à la grandeur X_1, la première composante de la force, elle est déterminée par le champ électrique, et en admettant que la force électrique $\mathfrak{E}$ ne varie pas sensiblement d'un point de la molécule à un autre, nous trouvons facilement, en partant de l'expression de X_1 en

---

[1]) Voir Rayleigh, Theory of Sound, I, Ch. IV.

fonction des coordonnées ordinaires des éléments de la molécule, que cette composante est de la forme:

$$X_1 = \varepsilon_{1x} \mathfrak{E}_x + \varepsilon_{1y} \mathfrak{E}_y + \varepsilon_{1z} \mathfrak{E}_z. \qquad (27c)$$

Il y a des formules analogues pour X_2 etc.

Substituant ces expressions dans l'équation (26), nous obtenons:

$$m_1 \ddot{\xi}_1 + \alpha_1 \xi_1 = \varepsilon_{1x} \mathfrak{E}_x + \varepsilon_{1y} \mathfrak{E}_y + \varepsilon_{1z} \mathfrak{E}_z. \qquad (28)$$

Quant aux constantes figurant dans ces équations, nous pouvons facilement les exprimer au moyen des coordonnées ordinaires et des charges des éléments de la molécule. De cette manière on trouve par exemple $\varepsilon_{1x} = \Sigma\, \varepsilon \frac{\partial x}{\partial \xi_1}$, mais pour pouvoir préciser la signification physique de ces grandeurs il faudrait faire des hypothèses précises sur la nature du système.

Nous pouvons encore remarquer que les coefficients ε_{1x} etc. dépendent de l'orientation de la molécule par rapport aux axes des coordonnées. De plus ils seront sans doute proportionnels à la charge d'un électron.

Le moment électrique $\mathfrak{p}$ dépend naturellement des ξ, et puisque ces dernières grandeurs sont toujours très petites nous pouvons considérer les composantes de $\mathfrak{p}$ comme des fonctions linéaires des ξ, ne contenant pas de terme constant, parce que, dans la position d'équilibre, $\mathfrak{p} = 0$. Il est facile de calculer les coefficients et nous trouvons:

$$\mathfrak{p}_x = \varepsilon_{1x} \xi_1 + \varepsilon_{2x} \xi_2 + \dots + \varepsilon_{nx} \xi_n. \qquad (27d)$$

Pour déduire maintenant des équations (27) et (28) la relation entre $\mathfrak{P}$ et $\mathfrak{E}$, nous commençons par multiplier les deux membres de (28) par ε_{1x}, puis nous prenons les valeurs moyennes des deux membres pour tous les points à l'intérieur des molécules situées dans un espace T. Alors, par raison d'isotropie, les deux derniers termes disparaissent, et le premier devient $\varepsilon_1{}^2\, \overline{\overline{\mathfrak{E}}}_x$, où $\varepsilon_1{}^2$ est une certaine valeur moyenne des $\varepsilon_{1x}{}^2$, qui ne dépend plus de la direction des axes. Quant à $\overline{\overline{\mathfrak{E}}}_x$, d'après un raisonnement analogue à celui du § 2, nous pouvons poser $\overline{\overline{\mathfrak{E}}}_x = \overline{\mathfrak{E}}_x + \mathfrak{q}_{1x}$.

De plus, on a

$$N \varepsilon_1{}^2 \mathfrak{q}_{1x} = s_1 \varepsilon_{1x} \Xi_1, \text{ etc.}, \qquad (29)$$

où

$$\Xi_1 = \frac{1}{T} \Sigma \xi_1,$$

de sorte que

$$\mathfrak{P}_x = \varepsilon_{1x} \Xi_1 + \varepsilon_{2x} \Xi_2 + \ldots\ldots + \varepsilon_{nx} \Xi_n.$$

Nous n'avons pas besoin d'introduire dans les formules (29) des termes proportionnels à Ξ_2 etc.; cela résulte de la propriété que nous avons supposée pour les ξ.

Enfin, nous trouvons pour la fréquence p:

$$\mathfrak{P}_x = N \sum_k \frac{\varepsilon_k^2}{m_k (q_k^2 - p^2)} \mathfrak{E}_x, \text{ etc.}, \tag{30}$$

où nous avons encore posé

$$\frac{\alpha_k - s_k}{m_k} = q_k^2.$$

Les formules (30) étant analogues à (18), nous retrouvons sans peine la formule de dispersion (22). Seulement, les coefficients dans cette équation auront une signification un peu différente.

Si l'on veut tenir compte de l'absorption, les formules deviennent plus compliquées, parce qu'en général nous ne pouvons pas réduire simultanément les trois fonctions U, T et F à la forme canonique (27). Par conséquent, chaque équation de mouvement contiendra toutes les coordonnées et sera de la forme:

$$m_1 \ddot{\xi}_1 + b_{11} \dot{\xi}_1 + a_1 \xi_1 + b_{12} \dot{\xi}_2 + b_{13} \dot{\xi}_3 + \ldots + b_{1n} \dot{\xi}_n = (\varepsilon_1 . \mathfrak{E}), \text{ etc.}$$

Peut-être pourra-t-on, dans la plupart des cas, admettre que le coefficient b_{11} est beaucoup plus grand que b_{12} etc.; on revient alors aux formules du § 3. Le cas de deux raies très voisines me semble être celui où des valeurs différentes de 0 des coefficients b_{12} etc. sont le plus probables.

§ 8. *Théorie de* Drude.

Je reviens enfin au mémoire de Drude [1]), déjà mentionné au commencement de ce travail.

Ce physicien part du principe fondamental dont je me suis servi

[1]) *Ann. d. Phys.*, tome 14, page 677.

moi-même, c'est-à-dire de l'hypothèse qu'il y a dans les corps pondérables des particules chargées d'électricité, et que pour chacune de ces particules il y a une équation de mouvement de la forme (11). Il arrive ainsi également aux conclusions que j'ai communiquées au § 4; il trouve en particulier que l'expression $\frac{N\varepsilon^2}{m}$ est toujours beaucoup plus grande pour les électrons ayant des périodes vibratoires propres correspondant à l'ultra-violet, que pour ceux dont ces périodes correspondent à l'infra-rouge. Pour expliquer ce résultat, DRUDE suppose que les premiers sont les électrons négatifs, qui n'ont qu'une très petite masse, et les seconds les électrons positifs, dont la masse est presque égale à celle de la molécule entière. Du reste, il s'en tient à l'idée que tous les électrons négatifs sont égaux entre eux. Le fait que $N_v \frac{\varepsilon_v^2}{m_v}$ (où l'indice v indique que nous avons affaire aux électrons ayant une fréquence propre correspondant à l'ultra-violet) n'a pas la même valeur pour toutes les substances s'explique alors par les différences entre les N_v pour les diverses substances. Il va de soi que N_v dépend du nombre de molécules par unité de volume, mais il n'est pas nécessairement égal à ce nombre, parce que nous pouvons introduire l'hypothèse que chaque molécule porte un certain nombre d'électrons ayant la fréquence propre en question. Désignant ce nombre par p_v, la densité de la substance considérée par d, le poids moléculaire par M, et la masse d'un atome d'hydrogène par H, nous avons $N_v = p_v \frac{d}{MH}$, et les observations sur la dispersion nous fournissent la valeur de l'expression:

$$\frac{d}{M} p_v \frac{\varepsilon}{m} \frac{\varepsilon}{H}.$$

Or, d et M étant des quantités connues, en prenant pour $\frac{\varepsilon}{H}$ le nombre qu'on trouve pour les ions électrolytiques [1]), nous arrivons à une valeur de:

$$p_v \frac{\varepsilon}{m}.$$

---

[1]) Ce qui est conforme au résultat des expériences de M. THOMSON, dont nous nous sommes servis à la page 329.

Il faut que p_v soit un nombre entier. DRUDE le choisit chaque fois de telle sorte que $\frac{\varepsilon}{m}$ soit aussi près que possible de la valeur trouvée par M. KAUFMANN pour les rayons cathodiques. Si on exprime ε en unités électromagnétiques, les valeurs qu'on obtient ainsi pour $\frac{\varepsilon}{m}$ sont comprises entre $1{,}5 . 10^7$ et $1{,}8 . 10^7$. On voit qu'en effet elles ne diffèrent pas beaucoup entre elles.

DRUDE fait encore remarquer qu'en général le nombre trouvé pour p_v est égal ou inférieur au nombre de valences qui existent dans la molécule entière. Cependant il arrive aussi quelquefois dans ses calculs que p_v est plus grand que ce nombre.

Les électrons positifs sont supposés posséder la masse entière de la molécule ou bien la masse d'ensemble d'un certain groupe de ses atomes constituants. Nous pouvons donc écrire pour leur masse $m_r = HM_r$, où M_r est égal au poids moléculaire, ou bien à la somme des poids atomiques d'une partie des atomes qui forment la molécule. Ensuite, il faut admettre que la charge d'un électron positif neutralise un nombre entier d'électrons négatifs, de sorte qu'on a :

$$\varepsilon_r = v_r \, \varepsilon.$$

Nous avons donc :

$$N_r \frac{\varepsilon_r{}^2}{m_r} = p_r \frac{d}{MH} \frac{v_r{}^2 \varepsilon^2}{M_r H} = \frac{p_r v_r{}^2}{M_r} \frac{d}{M} \left(\frac{\varepsilon}{H}\right)^2,$$

et c'est la valeur de $\frac{p_r v_r{}^2}{M_r}$ qu'on peut maintenant déduire de la formule de dispersion. Par un choix convenable des nombres entiers v_r et p_r, DRUDE réussit dans la plupart des cas à trouver pour M_r une valeur telle qu'elle peut être considérée comme la somme des poids atomiques de quelques-uns des atomes de la molécule. On pourrait maintenant exiger que $p_r \, v_r = p_v$, mais il y a ici une certaine latitude, parce qu'on peut toujours supposer un certain nombre d'électrons négatifs dont la fréquence est si grande qu'ils sont sans influence sur la dispersion dans le spectre visible. Cette dernière hypothèse est même nécessaire, parce que sans elle on ne peut satisfaire à la formule :

$$b^2 = 1 + \Sigma \frac{M}{\lambda^2},$$

qu'on tire de (23).

La théorie de Drude est sans doute très belle, surtout parce qu'elle établit une corrélation entre deux choses aussi différentes que la théorie de la dispersion de la lumière et la doctrine des valences chimiques. Il est vrai que quelquefois les valeurs numériques laissent encore à désirer, mais cela peut être causé par la circonstance qu'on a admis seulement deux sortes de particules vibrantes, c'est à dire qu'on s'est borné à deux termes dans la formule de dispersion.

Cependant il reste toujours de sérieuses difficultés, et cela on peut le dire du reste non seulement de la théorie de Drude, mais de toute théorie de la dispersion qui se base sur des hypothèses précises sur la structure des molécules.

La difficulté principale me semble être celle de se représenter des molécules telles qu'elles aient les propriétés supposées. Elles doivent contenir un certain nombre d'électrons négatifs tout à fait égaux entre eux, et qui pourtant soient attirés par des forces différentes vers leur positions d'équilibre. On ne peut se figurer cela, à moins qu'on ne cherche la cause des différences dans les places que ces positions d'équilibre occupent dans la molécule. Il n'y a aucune objection a faire contre cette hypothèse en elle-même, mais il y a des cas où elle peut faire naître des difficultés. Si par exemple une substance a plusieurs raies dans le spectre ultra-violet, il sera nécessaire de considérer plusieurs termes dans la formule de dispersion, et on pourra trouver pour l'un de ces termes par exemple $p_{v_1} = 4$, pour un autre $p_{v_2} = 2$ etc.; il y aura donc quatre électrons ayant la première fréquence, deux ayant la seconde fréquence etc. En ce cas il faudrait se figurer les molécules telles qu'elles contiennent quatre places équivalentes de la première espèce, deux de la seconde etc. Or, surtout pour les molécules à structure chimique simple, il me semble difficile de concevoir cela. Il est vrai que dans les calculs de Drude on ne trouve aucun exemple de ce genre, parce qu'en aucun cas Drude n'a introduit dans la formule de dispersion plus d'un terme correspondant à des électrons qui ont leur fréquence propre dans l'ultra-violet; mais nous rencontrons une pareille difficulté pour la fluorine $CaFl_2$. Drude trouve pour cette substance que pour un groupe d'électrons [1] $p_v = 4$. Ces électrons doivent selon lui correspondre aux quatre valences qu'on trouve dans la molécule. Deux électrons doivent donc être liés à l'atome *Ca* et un à chacun

[1] l. c. page 683.

des atomes *Fl*, et ces quatre électrons doivent être attirés par des forces égales vers leurs positions d'équilibre. Mais il y a encore d'autres électrons négatifs avec une fréquence propre plus grande, et qui sont donc tirés vers leurs positions d'équilibre par une force plus grande. Dans les idées de DRUDE, il faut supposer que ces électrons sont liés aux atomes *Fl* [1]). Il me paraît difficile de concevoir une structure de la molécule $CaFl_2$ telle que les places des électrons liés à l'atome *Ca* et de ceux qui sont attachés aux atomes *Fl* soient équivalentes à cet égard, tandis que dans un même atome *Fl* il y a encore des places différentes entre elles.

La remarque suivante se rattache un peu à ce qui précède. Sans le mentionner expressément, DRUDE introduit dans sa théorie la quatrième des hypothèses que j'ai faites dans mon introduction. Or, pour des électrons négatifs, on pourrait bien imaginer que leur influence mutuelle soit si faible que leurs mouvements puissent être considérés comme indépendants. Mais, si l'on suppose que les électrons positifs se meuvent et avec eux toute la masse de la molécule, il ne sera guère permis de considérer les autres mouvements comme indépendants de celui-là. On ne pourra pas non plus regarder les différentes vibrations propres à la molécule (ou à ses parties) comme indépendantes si la molécule se divise en deux ou plusieurs groupes d'atomes, dont chacun vibre avec un ou plusieurs noyaux positifs. Dans ce cas il est inévitable, à ce qu'il me semble, de revenir aux considérations des §§ 6—7, et la théorie de DRUDE donnera tout au plus une idée approximative de la signification des coefficients dans la formule de dispersion.

Pour ce qui est des observations sur la vapeur de sodium, nous pouvons remarquer que ce qui a eté dit aux §§ 5—6 s'oppose en partie à la formule de dispersion elle-même, qui ne change pas de forme dans la théorie de DRUDE, comme je l'ai déjà fait remarquer.

De plus, si l'on admet cette forme, on trouve à concilier les valeurs des coefficients numériques avec la théorie de DRUDE les mêmes difficultés que nous avons rencontrées aux §§ 5—6. Il faut admettre que dans le cas des raies *D* on a affaire à des électrons négatifs, et on est toujours conduit à une valeur de *N* beaucoup plus petite que celle qui correspond à la densité de la vapeur.

---

[1]) l. c. page 719—724.

LA RÉFRACTION ASTRONOMIQUE, D'APRÈS UNE DISTRIBUTION DE LA TEMPÉRATURE ATMOSPHÉRIQUE DÉDUITE DE SONDAGES EN BALLON,

PAR

H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

---

1. Les diverses théories relatives à la réfraction de la lumière des corps célestes dans notre atmosphère se fondent sur cette hypothèse, que les couches d'air d'égale densité sont limitées par des surfaces sphériques concentriques, et que leur température, ou bien leur densité, et par conséquent leur pouvoir réfringent, varie d'une façon bien déterminée avec la hauteur.

Les diverses relations entre la température de l'air et la hauteur, servant de base aux diverses théories, ont été choisies de telle façon que 1°. elles ne s'écartent pas trop de la distribution de température dans l'atmosphère, telle qu'on croyait pouvoir l'admettre à l'époque où la théorie fut établie, 2°. que la formule qui s'en déduisait pour la réfraction dans une couche infiniment mince, à une hauteur quelconque, fût convenablement intégrable.

A l'époque où ces diverses théories furent développées, la variation de la température avec la hauteur n'était connue qu'imparfaitement par les résultats de quelques ascensions en ballon et par les observations faites sur quelques montagnes. Mais dans la dernière dixaine d'années le nombre d'expéditions aéronautiques, aussi bien celles emportant des voyageurs que celles emportant uniquement des instruments enregistreurs, s'est considérablement accru, et notre connaissance de la distribution de la température dans l'atmosphère est devenue beaucoup plus exacte et plus étendue. Je me propose d'examiner s'il y a moyen de

déduire des nouvelles données une meilleure théorie de la réfraction, ou d'améliorer les résultats fournis par les théories déjà existantes.

2. Voici quels sont les ouvrages d'où j'ai tiré la température de notre atmosphère à diverses altitudes:

Ergebnisse der Arbeiten am aëronautischen Observatorium Tegel 1900—1902, Band I, II et III.

Travaux de la station Franco-scandinave de sondages aériens à Halde par Teisserenc de Bord. 1902—1903.

Veröffentlichungen der internationalen Kommission für wissenschaftlichen Luftschiffahrt.

A ce dernier ouvrage je n'ai emprunté que les observations depuis décembre 1900 jusqu'à la fin de 1903.

Comme je désirais connaître la distribution de la température jusque dans les régions les plus élevées de l'atmosphère, je n'ai tenu compte, dans mes recherches, que des ascensions qui atteignirent au moins 5000 mètres d'altitude; puis, suivant la recommandation de M. Hergesell, je n'ai pris que les températures observées pendant la montée, parce qu'il est à craindre que pendant la descente il ne se dépose de la vapeur d'eau sur les appareils.

Il est évident que, pour déterminer la grandeur de la correction qui doit être apportée aux résultats des observations astronomiques par suite de la réfraction atmosphérique, c'est surtout pour un ciel *serein* que l'on doit connaître la variation de la température dans les couches d'air successives. En effet, ces températures ne sont pas les mêmes par un temps clair que par un temps couvert, surtout dans les couches voisines de la surface terrestre, parce que le rayonnement du sol par un temps clair abaisse la température de ces couches et produit une distribution de température anormale. Il peut même en résulter que dans les couches inférieures la température s'élève à mesure que l'altitude augmente, au lieu de s'abaisser comme d'ordinaire.

Voilà pourquoi j'ai partagé les expéditions aéronautiques en deux groupes: 1°. par temps couvert, 2°. par ciel serein ou peu nuageux.

En combinant les observations j'ai supposé que sur l'espace d'un kilomètre, dans le sens vertical, la température varie proportionnellement à la hauteur; j'ai déterminé ainsi, à l'instar d'autres auteurs, la variation de température de kilomètre en kilomètre. A cet effet j'ai choisi dans les observations de chaque ascension les déterminations de

température relatives à des hauteurs se rapprochant autant que possible d'un nombre entier de kilomètres, et j'ai déterminé par division la variation de température par kilomètre.

Les différences de hauteur dont je disposais étaient souvent plus petites qu'un kilomètre, surtout aux fortes altitudes; dans ces cas j'attribuais un moindre poids à la variation de température que j'en déduisais. Il est arrivé que des ascensions ont été faites le même jour, peu de temps l'une après l'autre, en une même station ou en des stations voisines, et chacune de ces ascensions faisait connaître la variation de la température aux mêmes altitudes. Dans ces cas j'ai pris la moyenne des résultats ainsi obtenus, mais j'ai conservé pour cette moyenne le poids 1, parce que les écarts de la distribution normale de température ne pouvaient être attribués que pour une petite partie aux erreurs d'observation, et provenaient surtout d'influences météorologiques. Les résultats de ces calculs sont réunis dans les tableaux I, A, B et C.

Tableau I.

Variation de température pour une augmentation d'altitude de 1 km.

(V.T., variation de température par kilomètre; N., nombre d'observations).

A. Ciel serein.

	Hiver		Printemps		Été		Automne		Moyenne	
Kil.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.
0— 1	+ 1,2	10	— 3,6	15	— 2,8	18	+ 0,6	15	— 0,6	58
1— 2	— 4,2	10	— 5,4	15	— 4,3	18	— 3,2	15	— 4,3	58
2— 3	— 5,2	10	— 4,9	15	— 4,4	18	— 4,6	15	— 4,7	58
3— 4	— 5,4	10	— 5,8	15	— 5,4	18	— 5,3	15	— 5,5	58
4— 5	— 5,3	10	— 6,7	14,3	— 5,9	18	— 5,7	14,9	— 5,9	57,2
5— 6	— 5,6	8,9	— 7,1	13,6	— 6,0	18	— 7,3	13,8	— 6,5	54,3
6— 7	— 5,8	8	— 7,5	12,7	— 6,6	17,3	— 6,7	10,1	— 6,7	48,1
7— 8	— 6,8	7	— 7,8	10,8	— 7,5	14,6	— 8,0	8	— 7,5	40,4
8— 9	— 7,6	5	— 6,4	7,8	— 7,4	13,3	— 8,1	8	— 7,3	34,1
9—10	— 5,9	4	— 4,4	5,7	— 7,2	13	— 6,9	7	— 6,4	29,7
10—11	— 3,8	2,9	— 2,5	5	— 6,8	10,4	— 6,1	6,8	— 5,4	25,1
11—12	— 6,2	2	— 2,4	2,6	— 5,9	5,2	— 2,0	5,9	— 3,5	15,7
12—13	— 1,6	2	+ 2,0	1	— 1,1	2	— 1,0	4,9	— 0,7	9,9
13—14			+ 7,0	1	+ 1,0	2	— 4,0	1,6	— 0,8	4,6
14—15					+ 0,7	1,6	— 5,1	1	— 1,5	2,6
15—16					+ 0,8	1			+ 0,8	1

Tableau I.

B. Ciel couvert.

	Hiver		Printemps		Été		Automne		Moyenne	
Kil.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.	V. T.	N.
0— 1	— 1,8	27	— 5,5	33	— 3,7	24	— 3,9	40	— 3,8	124
1— 2	— 3,0	27	— 5,6	32,5	— 5,1	24	— 3,7	40	— 4,3	123,5
2— 3	— 4,5	27	— 4,8	33	— 5,1	24	— 4,3	40	— 4,5	124
3— 4	— 5,8	27	— 5,5	33	— 5,1	23,8	— 5,8	39,5	— 5,6	123,3
4— 5	— 6,8	27	— 6,7	33	— 6,1	23	— 6,1	39	— 6,4	122
5— 6	— 6,9	26	— 6,7	30,7	— 6,7	21,5	— 6,2	36,5	— 6,6	114,7
6— 7	— 6,8	25,4	— 6,7	25	— 6,6	17,7	— 7,3	27,8	— 6,9	95,9
7— 8	— 6,9	19,7	— 7,2	20,3	— 7,2	16,8	— 5,9	21,6	— 6,8	78,4
8— 9	— 6,1	14,2	— 6,0	16,2	— 7,9	14,1	— 7,9	13	— 6,9	57,5
9—10	— 6,2	12,3	— 3,9	12,9	— 8,4	12,1	— 7,5	11,4	— 6,5	48,7
10—11	— 5,4	9,4	— 1,8	9,6	— 5,9	8,1	— 5,4	8,5	— 4,5	35,6
11—12	— 2,5	7,6	+ 1,0	8,3	— 2,1	5,1	— 1,9	6,8	— 1,2	27,8
12—13	— 1,3	5	+ 1,2	6,7	+ 0,2	1,9	— 0,5	4,1	+ 0,1	17,7
13—14	— 0,9	2,7	— 3,9	1			+ 1,7	1,4	— 0,8	5,1
14—15	+ 1,9	1,9	— 3,2	1					+ 0,2	2,9
15—16	— 0,6	1	— 3,2	0,5					— 1,5	1,5
16—17	+ 0,1	0,8							+ 0,1	0,8

3. Voici les données d'observation dont je me suis servi:

Dans l'ouvrage I j'ai pris 31 ascensions, dont 12 furent faites deux à deux le même jour, ce qui m'a fourni 25 résultats; dans l'ouvrage II, 38 ascensions, toutes à des jours différents; et dans l'ouvrage III, 170 ascensions réparties sur 119 jours; j'ai rejeté les observations que cet ouvrage donne comme incertaines.

En tout j'ai donc obtenu les résultats de 182 jours, dont 58 par temps clair, 124 par ciel couvert.

J'en ai déduit pour chaque mois les gradients de température et, pour augmenter la précision, j'ai réuni chaque fois trois mois: décembre, janvier et février (hiver), mars, avril et mai (printemps), juin, juillet et août (été), septembre, octobre et novembre (automne).

Nous pouvons conclure de ces tableaux I que les variations moyennes de la température par un temps serein et par un temps couvert ne diffèrent que pour les couches inférieures, tandis que pour les couches élevées de l'air elles sont sensiblement les mêmes dans ces deux conditions.

Afin de pouvoir déduire de ces différences de température les tempéra-

Tableau I.

C. Temps clair et couvert.

	Hiver			Printemps			Été			Automne			Moyenne		
	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.	V. T.	N.	Hann.
0— 1	— 1,0	37	+ 0,5	— 3,8	48	— 3,1	— 3,3	42	— 4,1	— 2,7	55	— 2,1	— 2,8	182	— 2,2
1— 2	— 3,3	37	— 2,2	— 5,6	47,5	— 5,5	— 4,7	42	— 5,6	— 3,6	55	— 4,1	— 4,3	181,5	— 4,4
2— 3	— 4,7	37	— 5,0	— 4,9	48	— 5,1	— 4,8	42	— 5,1	— 4,4	55	— 4,8	— 4,7	182	— 5,0
3— 4	— 5,7	37	— 5,8	— 5,6	48	— 5,8	— 5,2	41,8	— 5,6	— 5,6	54,5	— 5,8	— 5,5	181,3	— 5,7
4— 5	— 6,4	37	— 6,7	— 6,7	47,3	— 6,7	— 6,0	41	— 5,9	— 6,0	53,9	— 5,9	— 6,2	179,2	— 6,3
5— 6	— 6,7	34,9	— 6,7	— 6,8	44,3	— 7,3	— 6,4	39,5	— 6,4	— 6,5	50,3	— 6,8	— 6,6	169	— 6,8
6— 7	— 6,6	33,4	— 6,7	— 7,0	37,7	— 7,2	— 6,6	35	— 7,2	— 7,1	37,9	— 7,1	— 6,9	144	— 7,0
7— 8	— 6,9	26,7	— 7,2	— 7,4	31,1	— 6,3	— 7,4	31,4	— 7,7	— 6,4	29,6	— 7,3	— 7,3	118,8	— 7,1
8— 9	— 6,5	19,2	— 6,9	— 6,1	24	— 6,4	— 7,6	27,4	— 7,6	— 7,9	21	— 7,6	— 7,1	91,6	— 7,1
9—10	— 6,2	16,3	— 6,4	— 4,0	18,6	— 4,8	— 7,8	25,1	— 6,9	— 7,4	18,4	— 6,6	— 6,5	78,4	— 6,3
10—11	— 5.0	12,3	— 3,9	— 2,0	14,6	— 0,9	— 6,4	18,5	— 5,0	— 5,7	15,3	— 6,1	— 4,9	60,7	— 4,0
11—12	— 2,6	9,6	0,0	— 0,2	10,9	+ 0,5	— 4,0	10,3	— 2,4	— 1,9	12,7	— 2,7	— 2,1	43,5	— 1,2
12—13	— 1,2	7		+ 1,3	7,7		— 0,5	3,9		— 0,5	9		— 0,2	27,6	
13—14	— 0,9	2,7		— 1,6	2		+ 1,0	2		— 1,3	3		— 0,8	9,7	
14—15	+ 1,9	1,9		— 3,2	1		+ 0,7	1,6		— 5,1	1		— 0,6	5,5	
15—16	— 0,6	1		— 3,2	0,5		+ 0,8	1					— 0,6	2,5	
16—17	+ 0,1	0,8											+ 0,1	0,8	

tures elles-mêmes de kilomètre en kilomètre, j'ai déduit des données les températures moyennes à la surface de la terre. J'ai trouvé :

	ciel couvert	ciel serein		ciel couvert	ciel serein
Hiver	+ 0°,1	— 0,9	Été	+ 14°,4	+ 14,7
Printemps	+ 6 ,4	+ 5,1	Automne	+ 9 ,0	+ 7,9

Au moyen de ces températures initiales et des gradients, que j'ai modifiés quelque peu en certains endroits du tableau I pour leur donner une allure plus régulière, j'ai dressé le tableau II suivant, qui donne les températures de kilomètre en kilomètre pour un ciel serein.

Tableau II.

Températures à des altitudes de 0 à 16 kilomètres par un ciel serein.

	Hiver		Printemps		Été		Automne		Moyenne	
Alt.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.	Temp.	Diff.
0	— 1,9		+ 5,1		+14,7		+ 7,9		+ 6,4	
		+1,2		—3,6		—2,8		+0,6		—1,1
1	— 0,7		+ 1,5		+11,9		+ 8,5		+ 5,3	
		—4,2		—5,4		—4,3		—3,2		—4,3
2	— 4,9		— 3,9		+ 7,6		+ 5,3		+ 1,0	
		—5,2		—4,9		—4,4		—4,6		—4,8
3	—10,1		— 8,8		+ 3,2		+ 0,7		— 3,8	
		—5,4		—5,8		—5,4		—5,6		—5,5
4	—15,5		—14,6		— 2,2		— 4,9		— 9,3	
		—5.8		—6,7		—5,9		—6,1		—6,1
5	—21,3		—21,3		— 8,1		—11,0		—15,4	
		—6,0		—6,7		—6,0		—6,9		—6,4
6	—27,3		—28,0		—14,1		—17,9		—21,8	
		—6,2		—6,9		—6,6		—7,2		—6,7
7	—33,5		—34,9		—20,7		—25,1		—28,5	
		—6,8		—7,3		—7,3		—7,7		—7,3
8	—40,3		—42,2		—28,0		—32,8		—35,8	
		—7,3		—6,9		—7,6		—7,6		—7,4
9	—47,6		—49,1		—35,6		—40,4		—43,2	
		—6,4		—5,4		—7,2		—6,9		—6,4
10	—54,0		—54,5		—42,8		—47,3		—49,6	
		—4,9		—2,5		—6,8		—6,1		—5,1
11	—58,9		—57,0		—49,6		—53,4		—54,7	
		—2,1		—1,0		—4,0		—2,0		—2,3
12	—61,0		—58,0		—53,6		—55,4		—57,0	
		—1,0		—1,0		—1,0		—1,0		—1,0
13	—62,0		—59,0		—54,6		—56,4		—58,0	
		—0,6		—0,6		—0,6		—0,6		—0,6
14	—62,6		—59,6		—55,2		—57,0		—58,6	
		—0,4		—0,4		—0,4		—0,4		—0,4
15	—63,0		—60,0		—55,6		—57,4		—59,0	
		—0,2		—0,2		—0,2		—0,2		—0,2
16	—63,2		—60,2		—55,8		—57,6		—59,2	

Au-dessus de 13 kil. la précision des températures n'est plus bien grande; pourtant, je crois pouvoir conclure des observations qu'à cette altitude la température ne varie plus que lentement avec la hauteur. Et comme dans ces couches élevées la réfraction n'est plus qu'une petite fraction ($^1/_{10}$ environ) de la réfraction astronomique que j'ai calculée, une erreur dans la distribution de température admise n'aura probablement qu'une faible influence sur mes résultats.

Je ferai encore remarquer que presque toutes les observations ont été faites pendant le jour, surtout au matin. Or, il est certain que la variation de la température ne sera pas la même le nuit que le jour, surtout dans le voisinage du sol; mais les données expérimentales n'étaient pas assez nombreuses pour établir cette différence avec certitude. Enfin les divers sondages ont été faits en des stations différentes: Halde (en Danemarck), Berlin, Paris, Strasbourg et Vienne, de sorte que les nombres que je donne ne se rapportent pas à un endroit déterminé, mais donnent une moyenne pour la région enfermée par ces stations.

Après que j'eus dressé le tableau de températures II, je pris connaissance de deux travaux, traitant en partie du même sujet, savoir: J. Hann, Ueber die Temperaturabnahme mit der Höhe bis zu 10 Km. nach den Ergebnissen der internationalen Ballonaufstiege. Sitzungsberichte der mathematisch naturwissenschaftlichen Klasse der K. Akademie der Wissenschaften Wien, Bd. 93, Abth. II*a*, S. 571, et S. Grenander, Les gradients verticaux de la température dans les minima et les maxima barométriques. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, Bd. 2, Hefte 1—2, Upsala, Stockholm.

M. Hann donne dans son mémoire les résultats pour chaque mois, jusqu'à une altitude de 12 km.; j'ai combiné ces résultats en une moyenne trimensuelle et j'ai mis ces moyennes dans le tableau I, à côté des valeurs que j'ai obtenues moi-même; la concordance des deux séries de résultats, déduits en grande partie d'observations différentes, est très satisfaisante.

M. Grenander s'occupe surtout, dans son travail, de la relation entre les variations de températures et les indications barométriques; ses résultats ne sont donc pas immédiatement comparables avec les miens; ce qu'il y a de plus logique, c'est peut-être de comparer les variations de température observées lors des maxima barométriques avec mon tableau relatif à un ciel serein. A des altitudes élevées, allant

jusqu'à 16 km. environ, M. GRENANDER trouve aussi que la température ne s'abaisse que lentement à mesure que l'altitude croît.

Il est difficile de déterminer quel est le degré de précision auquel les températures données dans le tableau II représentent les valeurs moyennes pour les diverses saisons; les écarts pourraient bien atteindre quelques degrés, du moins aux grandes altitudes, mais il est certain que ces nombres rendent mieux la distribution moyenne de la température que les valeurs admises dans les diverses théories de la réfraction, de sorte qu'on pourra en déduire des valeurs plus exactes pour la réfraction astronomique.

4. Il n'est pas bien possible d'établir une formule assez simple, donnant la relation entre les températures du tableau II et les altitudes, et par conséquent d'arriver à une relation différentielle, convenablement intégrable, entre la densité de l'air à une hauteur quelconque et la réfraction astronomique pour diverses distances zénithales.

Aussi, pour déterminer la réfraction conformément à la distribution des températures telle que je l'admets, j'ai suivi une autre voie.

Suivant la notation de M. RADAU (Essai sur les réfractions astronomiques. Annales de l'observatoire de Paris, Mémoires, tome XIX) on a comme différentielle de la réfraction, en omettant des quantités négligeables:

$$ds = \alpha'' \frac{\left(1 - \frac{l_0}{R}(y - 3\,\varepsilon\omega)\right) d\omega}{\sqrt{\left\{\cot^2 z + 2\frac{l_0}{R}(y - \varepsilon\omega) - \left(\frac{l_0}{R}y - 2\frac{l_0}{R}\varepsilon\omega\right)^2\right\}}} \tag{1}$$

Dans cette formule:

R est le rayon terrestre à la latitude de 45°,

r_0 le rayon terrestre en un point quelconque,

h la hauteur au-dessus de la surface terrestre,

$r = r_0 + h$,

μ_0 l'indice de réfraction à la surface,

μ „ „ „ à la hauteur h,

ρ_0 la densité de l'air à la surface,

ρ „ „ „ „ à la hauteur h,

t_0 la température à la surface,

l_0 la hauteur d'une colonne d'air, placée à la latitude de 45°, ayant partout la même densité et la température t_0, sur laquelle la pesanteur

agirait partout avec la même intensité qu'à la surface de la terre, et dont la pression serait égale à une atmosphère. Suivant les constantes de REGNAULT, $l_0 = 7993\,(1 + at_0)$ mètres, a étant le coefficient de dilatation de l'air.

Entre ces grandeurs on a encore les relations suivantes:

$$\mu^2 = 1 + 2\,c\rho \text{ (où } c \text{ est une constante)} \qquad \omega = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$$

$$\alpha = \frac{c\rho_0}{1 + 2c\rho_0} \qquad \alpha'' = \frac{\alpha}{\sin 1''} \qquad \varepsilon = \frac{R}{l_0}\alpha \qquad y = \frac{Rh}{(r_0 + h)l_0}.$$

Pour pouvoir déterminer la valeur de ds à toute hauteur, il faut encore une relation entre ω et y, ou entre ω et h; or cette relation peut s'obtenir par une des deux hypothèses suivantes: 1° que la température varie conformément à la théorie d'IVORY, 2° que la température varie comme l'indique le tableau II. Dans chacune de ces deux hypothèses on peut calculer pour toutes les altitudes les valeur de ds, donc aussi leurs différences, et par une quadrature mécanique on peut trouver la différence Δs entre la réfraction s d'après la théorie d'IVORY et d'après le tableau II.

5. Soient p_0 la pression, t_0 la température et ρ_0 la densité de l'air dans un plan d'origine arbitraire, horizontal, à la distance r_0 du centre de la terre; soient p, t et ρ les mêmes éléments dans un autre plan horizontal, à une hauteur h au-dessus du premier et à une distance r du centre; on a alors (voir aussi RADAU):

$$l_0\,d\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\rho}{\rho_0}\left(\frac{R}{r}\right)^2 dh = -\frac{\rho}{\rho_0}\frac{R}{r_0}\,d\left(\frac{Rh}{r}\right),$$

ou

$$\frac{r_0}{R}\,d\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\rho}{\rho_0}\,d\left(\frac{Rh}{l_0 r}\right).$$

Si nous posons $\frac{\rho}{\rho_0} = \eta$ et $\frac{Rh}{(r_0 + h)\,l_0} = y$, nous avons

$$\frac{r_0}{R}\,d\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\,\eta\,dy; \qquad \text{(II)}$$

d'ailleurs:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1 + at}{1 + at_0}\,\eta = \left(1 - \frac{a\,(t_0 - t)}{1 + at_0}\right)\eta = (1 - \vartheta)\,\eta, \qquad \text{(III)}$$

si nous posons $\dfrac{a\,(t_0 - t)}{1 + at_0} = \vartheta$.

Si nous effectuons le quotient des deux équations II et III, il vient

$$\frac{r_0}{R}\,\frac{d\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\frac{p}{p_0}} = -\,\frac{dy}{1 - \vartheta},$$

et la différentiation logarithmique de III donne:

$$\frac{d\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\frac{p}{p_0}} = -\,\frac{d\vartheta}{1 - \vartheta} + \frac{d\eta}{\eta}.$$

Il résulte des deux dernières équations que:

$$dy = \frac{r_0}{R}\left\{d\vartheta - (1 - \vartheta)\,\frac{d\eta}{\eta}\right\} = \frac{r_0}{R}\left\{d\vartheta + (1 - \vartheta)\,\frac{d\omega}{1 - \omega}\right\}. \quad \text{(IV)}$$

Dans la théorie d'Ivory $\vartheta = f\omega$, où f a une valeur constante (0,2 suivant M. Radau); introduisant cette relation dans l'équation (IV), on obtient, après intégration,

$$y = 0{,}4\,\frac{r_0}{R}\,\omega - 1{,}8420681\,\frac{r_0}{R}\,Log\,(1 - \omega). \qquad \text{(V)}$$

Par substitution de (V) dans (I) on peut donc calculer pour chaque valeur de ω la valeur de ds fournie par la théorie d'Ivory.

6. Je vais établir à présent la relation qui existe entre ω et y d'après le tableau des températures II.

Je considère deux plans horizontaux, dont l'un est à n kil. (n est un nombre entier) et l'autre, plus élevé, à n' kil. ($n' =$ ou $< n + 1$) au-dessus de la surface de la terre; leurs distances au centre de la terre sont r_n et $r_{n'}$, leurs températures t_n et $t_{n'}$, et les valeurs de y sont y_n et $y_{n'}$. Entre n et n' la température varie régulièrement avec la hauteur,

et pour simplifier les formules je suppose que $t_n - t_{n'}$ est proportionnel à $y_{n'} - y_n$, de sorte que, si $\vartheta_n = \frac{a(t_n - t_{n'})}{1 + at_n}$,

$$\frac{R}{r_n}(y_{n'} - y_n) = c_n \vartheta_n. \tag{VI}$$

Il s'ensuit que $\frac{R}{r_n} dy = c_n d\vartheta$, et par substitution de dy dans IV et intégration il vient:

$$(c_n - 1) \log (1 - \vartheta_n) = \log (1 - \omega), \tag{VII}$$

où $1 - \omega$ est le rapport des densités dans les deux plans horizontaux.

En remplaçant n' par $n + 1$, on peut trouver dans le tableau II les températures dans les deux plans, donc aussi ϑ_n; comme on connaît en même temps y_n et y_{n+1}, on tire de VI la valeur de c_n et de VII le rapport entre les densités dans ces deux plans, aux altitudes de n et $n + 1$ kil. En posant successivement $n = 0, 1, 2$, etc., on peut dresser un tableau contenant les rapports D_1, D_2, D_3, etc. des densités de l'air, dans des plans situés à 1, 2, 3 etc. kil. au-dessus du sol, à la densité à la surface de la terre, prise comme unité.

On peut déduire aisément de ce tableau l'altitude d'une couche d'air de densité donnée d. Si d est compris entre D_n et D_{n+1}, la couche doit être comprise n et $n + 1$ kil., et il ne reste plus qu'à savoir de quelle façon, dans l'espace de ce kilomètre, la densité varie avec la hauteur h au-dessus du plan inférieur.

Or, on peut poser avec grande approximation:

$$\frac{d}{D_n} = 10^{-ah}.$$

Pour $h = 1$ kil., $d = D_{n+1}$, donc $a = -\log \frac{D_{n+1}}{D_n}$.

Or, puisque a est connu, on peut déterminer h, et par suite y, pour chaque valeur de d.

En substituant dans I on trouve alors la valeur de ds qui correspond à chaque valeur de ω.

7. On peut trouver maintenant les différences entre les valeurs de ds fournies par la théorie d'Ivory et celles fournies par le tableau II,

pour des valeurs de ω qui augmentent régulièrement de 0 à 1, puis on peut déterminer par des quadratures la différence totale de la réfraction dans les deux cas.

Pour de grandes valeurs de z et de petites valeurs de y et ω, le coefficient de $d\omega$ dans (I) est assez grand, ce qui n'est pas avantageux pour la précision des résultats. Et la précision diminue encore si l'on fait croître ω par degrés trop grands; il est donc recommandable de procéder par petites différences, mais il est évident que par là les calculs deviennent plus longs.

D'après une remarque de M. Radau, on peut éviter pour une partie ces deux inconvénients en introduisant, au lieu de la variable ω, la nouvelle variable $\sqrt{\omega}$; la valeur de ds devient alors:

$$ds = \frac{\alpha''}{\sqrt{\dfrac{l_0}{2R}}} \frac{\left(1 - \dfrac{l_0}{R}(y - 3\varepsilon\omega)\right) d\sqrt{\omega}}{\sqrt{\left\{\dfrac{\dfrac{R}{2l_0}\cot^2 z + y}{\omega} - \varepsilon - \dfrac{l_0}{2R\omega}(y - 2\varepsilon\omega)^2\right\}}} \qquad \text{(VIII)}$$

ou approximativement

$$ds = \frac{\alpha''}{\sqrt{\dfrac{l_0}{2R}}} \frac{d\sqrt{\omega}}{\sqrt{\left\{\dfrac{\dfrac{R}{2l_0}\cot^2 z + y}{\omega} - \varepsilon\right\}}}.$$

Il est clair que pour de petites valeurs de ω le coefficient de $d\sqrt{\omega}$ dans (VIII) est plus petit que celui de $d\omega$ dans (I), et qu'en même temps la réfraction dans les couches inférieures sera fournie plus exactement par la formule VIII que par la formule I.

En effet, si l'on fait croître par degrés égaux, à partir de zéro, $\sqrt{\omega}$ dans la formule (VIII) et ω dans la formule (I), de $\omega = 0$ jusqu'à $\omega = 0{,}2$ le nombre de degrés sera deux fois plus grand dans le premier cas que dans le second, ce qui fait que l'intégration par quadratures donnera des résultats plus précis dans le premier cas.

C'est pour cette raison que je me suis servi de la formule (VIII), et que j'ai calculé le coefficient de $d\sqrt{\omega}$ pour des valeurs de $\sqrt{\omega}$ augmentant régulièrement par quantités égales à 0,05, à partir de $\sqrt{\omega} = 0$.

On trouve que la densité de l'air correspondant à $\sqrt{\omega} = 0{,}95$ doit

s'observer à une altitude moyenne de 18 kilomètres. Les observations dont je me suis servi ne m'ont pas fourni de valeurs de la température bien dignes de confiance à des altitudes supérieures à 16 kilomètres; j'ai cru pourtant que je pouvais admettre qu'à cette hauteur la température ne varie plus beaucoup, de sorte que pour des altitudes de 17 et 18 kilomètres je lui ai donné la valeur que j'avais trouvée pour 16 kilomètres.

J'ai déterminé ainsi, par une quadrature mécanique et un calcul approché de la réfraction entre $\sqrt{\omega} = 0{,}925$ et $\sqrt{\omega} = 0{,}95$, les différences Δs de la réfraction que subissent les rayons d'après la théorie d'Ivory et d'après le tableau des températures II, dans la couche d'air comprise entre la surface de la terre et un plan plus élevé d'environ 18 kil. et où $\sqrt{\omega} = 0{,}95$.

J'ai effectué ce calcul pour des distances zénithales de 85°, 86°, 87°, 88°, 88°30′, 89°, 89°20′, 89°40′ et 90°.

Un examen spécial m'a appris que les termes $\frac{l_0}{R}(y - 3\,\varepsilon\omega)$ dans le numérateur et $\frac{l_0}{2\,R\omega}(y - 2\,\varepsilon\omega)^2$ dans le dénominateur peuvent être négligés pour toutes les distances zénithales, sauf $z = 90°$; j'en ai donc tenu compte pour cette dernière distance.

Voici quels sont les valeurs que j'ai obtenues pour la différence Δs = Ivory — tableau des températures.

Tableau III.

Réfraction d'après Ivory — Réfraction d'après le tableau II.

Distance zénithale	Hiver	Printemps	Été	Automne	Moyenne de l'année	Moyenne — Hiver	Moyenne — Print.	Moyenne — Eté	Moyenne — Automne
85°	+ 0″21	+ 0″78	+ 0″66	+ 0″31	+ 0″49	+ 0″28	— 0″29	— 0″17	+ 0″18
86°	+ 0,13	+ 1,26	+ 0,95	+ 0,30	+ 0,66	+ 0,53	— 0,60	— 0,29	+ 0,36
87°	— 0,47	+ 2,08	+ 1,31	— 0,20	+ 0,66	+ 1,13	— 1,42	— 0,65	+ 0,86
88°	— 3,93	+ 3,10	+ 0,95	— 3,29	— 0,83	+ 3,10	— 3,93	— 1,78	+ 2,46
88°30′	— 9,64	+ 3,06	— 0,67	— 8,51	— 3,95	+ 5,69	— 7,01	— 3,28	+ 4,56
89°	—23,69	+ 1,08	— 5,45	—21,15	—12,31	+11,38	—13,39	— 6,86	+ 8,84
89°20′	—43,80	— 3,17	—12,68	—38,77	—24,51	+19,29	—21,34	—11,83	+14,26
89°40′	—1′21″97	—13,07	—25,25	—1′11″16	—27,74	+34,23	—34,67	—22,49	+23,42
90°	—2 32,4	—33,1	—52,9	—2 9,6	—1′30″9	+1′1″5	—57,8	—38,0	+38,7

Pour contrôler les calculs, on peut comparer la moyenne des valeurs de Δs pour les quatre saisons avec la valeur de Δs dans la 6e colonne, calculée d'une façon indépendante, et relative à la moyenne annuelle des températures, qui est sensiblement égale à la moyenne des températures aux quatre saisons. Ce n'est que pour $z = 89°40'$ et $z = 90°$ que l'écart est supérieur à $0'',1$.

Il résulte du tableau III 1°. que d'après la distribution des températures que j'ai déduite des observations la réfraction astronomique diffère notablement de celle que l'on déduit de la théorie d'Ivory; 2°. que les différences entre les réfractions aux diverses saisons sont à peu près du même ordre que les écarts eux-mêmes. Mais je dois faire remarquer expressément 1°. qu'au-dessus de 13 kilomètres, et surtout de 16 à 18 kil., la distribution de température admise est assez incertaine, et 2°. que je n'ai pas tenu compte de la réfraction dans les couches qui sont plus élevées que 18 kil., ou plutôt où la densité par rapport à celle à la surface de la terre est plus petite que $1 - 0,95^2$ ou $0,0975$.

ERMENTATION LACTIQUE DANS LE LAIT,

PAR

M. W. BEIJERINCK. [1])

Dans le lait abandonné à lui-même, qui contient par infection spontanée les germes les plus répandus, on observe assez régulièrement certaines flores microbiennes, dont la composition est régie surtout par deux facteurs, notamment la température et la pression de l'oxygène.

Au point de vue de la température on peut distinguer trois flores, notamment les flores *cryophile* (5 à 20°), *mésophile* (20 à 35°) et *thermophile* (35 à 42°). La dernière comprend plusieurs bactéries sporogènes et quelques formes du genre *Lactobacillus*. Les *Lactococcus* sont tout à fait caractéristiques pour la flore mésophile, qui comprend aussi plusieurs espèces communes, sans pouvoir acidifiant. La *cryoflore*, qui mérite une attention spéciale parce qu'elle est caractérisée par un groupe de bactéries remarquables, que j'appelle „les bactéries aromatiques", se développe dans le lait que l'on abandonne à l'air à une température comprise entre 5 et 15°; lorsque cette flore a pris pied par l'accumulation des espèces adaptées à ces basses températures, elle peut très bien supporter des températures de 20° et plus hautes encore, sans que les espèces mésophiles vulgaires puissent la supplanter, ce qui a une grande importance méthodique. Le pouvoir liquéfiant de ces microbes est très différent, aussi bien à l'égard de la gélatine qu' à l'égard de la caséine, ce qui permet de créer toute une série de varietés, ou sous-espèces, de l'espèce collective *Bacillus aromaticus*. Ces variétés se distinguent en

---

[1]) Conférence avec démonstrations faite à Delft lors du 3e Congrès international de laiterie, le 18 septembre 1907.

outre par la nature et l'intensité de l'odeur de leur arome. Cette différence conduit à une séparation des bacilles „à arome de fromage" de de ceux „à arome de beurre", ce qui est d'une importance considérable, aussi bien pour la fabrication de la margarine que pour l'industrie des produits du lait en général, et spécialement la préparation du fromage et du beurre. Je crois d'ailleurs que dans un avenir prochain on se servira de ces cryophiles dans ces buts si différents. Mes propres recherches m'ont donné la conviction que les manipulations nécessaires pour les obtenir sont assez simples, et n'exigent qu'un bon jugement et des connaissances solides en microbiologie.

Si la pression de l'oxygène est faible, c. à d. si les microbes contenus dans le lait se trouvent dans des conditions anaérobies plus ou moins complètes, les flores prennent une composition beaucoup plus simple encore que dans le cas précédent, où la température était le facteur variable; c'est alors que l'on peut parler de fermentations déterminées. Les trois principales sont les fermentations aérobactérienne (par les *Aërobacter coli* et *aërogenes*), butyrique et lactique; les deux premières sont toujours caractérisées par un dégagement d'hydrogène et d'anhydride carbonique, tandis que dans la fermentation lactique, qui peut se manifester sous diverses formes, il n'y a pas de gaz qui prennent naissance à côté de l'acide lactique, ou bien il ne se forme, outre ce dernier acide, que de l'anhydride carbonique et un peu d'alcool éthylique. La fermentation lactique est parfois accompagnée de la formation abondante d'une matière mucilagineuse; ce mucus est constitué par les parois cellulaires gonflées des ferments lactiques actifs.

Au point de vue économique les fermentations lactiques doivent être considérées comme utiles, les deux autres comme désavantageuses.

L'épreuve de fermentation qne l'on fait dans les fabriques de produits du lait, pour juger du degré de pureté du lait, a pour but d'établir si les germes d'*Aërobacter* ou les ferments butyriques sont abondants ou rares. A cet effet, on remplit de lait une profonde éprouvette, que l'on place dans un bain d'eau à 40°; on examine s'il y a des gaz de fermentation qui se dégagent, et le cas échéant après combien de temps. Dans le bon lait il ne se dégage pas de gaz, parce que les ferments lactiques y prédominent si vite, que les autres microbes mentionnés sont refoulés. La fermentation aérobactérienne dans le lait s'obtient artificiellement de la façon la plus commode en infectant du lait frais par des matières fécales, du terreau ou de l'eau de canal, et cultivant vers 37 à 40°

pendant un temps très court. Généralement on observe alors un dégagement de gaz déjà au bout de 6 à 12 heures; ces gaz sont produits par *Aërobacter coli*, ou plus rarement par *Aërobacter aërogenes*. La nature des variétés de ces espèces que l'on obtient ainsi dépend e. a. de la température choisie.

D'ordinaire, surtout à des températures inférieures à 40°, la fermentation due à l'*Aërobacter*, après avoir continué pendant quelques heures, est remplacée par une fermentation butyrique, à laquelle succède une fermentation lactique. La fermentation de l'*Aërobacter* et la fermentation butyrique ne se distinguent pas par leurs caractères extérieurs, mais au microscope on les distingue facilement.

Si l'on ajoute au lait 3 à 5 % de craie et qu'on cultive dans un flacon bouché vers 35° à 40°, la fermentation butyrique peut continuer plus longtemps, et en transplantant assez tôt dans du lait à la craie, et à l'abri de l'air, on peut empêcher le développement des ferments lactiques, sans toutefois éliminer tout à fait ces ferments.

Au microscope, on reconnaît la fermentation butyrique aux longs bâtonnets minces, très mobiles lorsque la réaction est acide, parfois mélangés de clostridies allongées ou arrondies, qui se colorent en bleu par l'iode et qui appartiennent toutes à l'espèce *Granulobacter saccharobutyricum*.

Pour obtenir les ferments lactiques, qui ne font presque jamais défaut dans une pareille fermentation butyrique grossière du lait, il suffit de transporter une petite quantité de ce liquide dans du lait sans craie et de répéter, si c'est nécessaire, ce transport, après que la fermentation butyrique a cessé.

Qu'on le fasse dans des flacons ou ballons ouverts ou fermés, on voit alors se former vers 37 à 40° les bactéries lactiques du genre *Lactobacillus*, qui refoulent complètement les ferments butyriques par des transports répétés.

Si dans ces expériences on ne part pas de matériaux d'infection frais, mais qu'on chauffe préalablement jusqu'à 80 ou 95° le terreau, l'eau ou les matières fécales servant à l'infection, ce qui fait que seuls des microbes sporulents peuvent se développer dans le lait, la fermentation de l'*Aërobacter* et les ferments lactiques ne se produisent pas, parce que les germes n'en forment pas de spores; mais on obtient une fermentation butyrique, d'où les microbes sporulants aérobies peuvent être éliminés par un transport répété à l'abri de l'air.

1. *Propriétés des ferments lactiques actifs.*

Comme beaucoup de bactéries, des groupes les plus divers, peuvent produire de l'acide lactique, il ne paraît pas superflu d'indiquer quels sont les caractères des ferments lactiques proprement dits.

Les ferments lactiques actifs de l'industrie du lait, des fabriques de levure, des distilleries, des tanneries et des brasseries, bien qu'ils soient reliés par des formes de transition, peuvent être divisés pratiquement en trois genres physiologiques: *Lactococcus, Lactobacillus* et *Lactosarcina,* dont seuls les deux premiers existent dans les produits du lait [1]).

Ce sont toujours des bactéries immobiles, non sporulantes, qui résistent bien à la dessiccation et peuvent être séparées de la plupart des autres espèces qui ne forment pas de spores par un chauffage jusqu'à des températures de 65 à 75°, mortelles pour ces autres espèces, tandis qu'elles mêmes les supportent encore (lactisation). Leur aliment azoté sont des peptones telles qu'elles existent dans le lait, l'extrait de malt ou d'autres sucs d'origine végétale ou animale, et comme source de carbone, pour la quelle les peptones ne peuvent pas servir, ces microbes ont besoin de certains sucres, variables d'une espèce à une autre. Ils ne peptonisent pas l'albumine et ne liquéfient donc pas non plus la gélatine; l'acide lactique formé peut bien dissoudre une certaine quantité de caséine, mais cette substance n'est pas par là modifiée chimiquement. Ces circonstances règlent leur distribution dans la nature, où ils ne sont pas très repandus, mais peuvent se multiplier rapidement grâce à l'homme. On les trouve dans le sol, d'où ils peuvent être tirés par culture suivant les méthodes dont nous parlerons tantôt.

---

[1]) Pour autant que je sache, la flore principale du lait et de ses produits ne contient pas d'espèces de *Lactosarcina.* Il est vrai que M. Emmerling prétend avoir trouvé une *Sarcina* jaune dans le mazun arménien (*Centralbl. f. Bakt.*, 2e Abt., Bd. 4, p. 418, 1898), mais cela doit avoir été une impureté. Le beurre aussi peut contenir accidentellement des espèces de sarcines, mais elles ne font pas partie de la flore principale, qui se compose de ferments lactiques et de lipophiles.

Addition de mai 1908. Dans ces derniers temps, j'ai vu se développer la *Sarcina ventriculi* (voyez la page suivante) dans des conditions anaérobiotiques dans du lait infecté avec une grande quantité de terreau de jardin et rendu acide par l'acide lactique jusqu'au titre de 12 cm.^{3} d'acide normal sur 1000 cm.^{3} de lait, à la température de 37°.

Ils sont toujours plus ou moins nettement microaérophiles; cependant, certaines variétés peuvent parfaitement se développer à l'air libre; d'autres formes au contraire ne le peuvent pas, et se comportent donc comme de véritables anaérobies. L'accès ou l'absence de l'air sont le plus souvent indifférents pour la formation de l'acide, mais dans l'industrie de la levure on se sert d'une espèce qui ne produit pas d'acide sous la pleine pression de l'air, et dans l'industrie du lait il y a aussi des formes qui ont la même propriété.

Même sur de bons terrains de culture, auxquels appartiennent surtout l'agar à extrait de malt et l'agar au lait ou au petit-lait, la croissance des colonies reste toujours limitée, surtout si l'air et l'acide formé peuvent agir simultanément. Lorsqu'on neutralise l'acide par la craie, on peut obtenir une croissance notable des colonies, même à l'air libre. Néanmoins, dans la plupart des cas on peut reconnaître ces ferments précisément à la petitesse de leurs colonies, comparées à celles d'autres bactéries.

Il n'y a jamais de catalase, un fait sur lequel on peut baser un excellent diagnostic; pour cela il suffit p. ex. de prendre une plaque de culture portant toute espèce de formes, et d'y verser une solution très étendue d'eau oxygénée; toutes les formes donnent alors une mousse de bulles d'oxygène, à l'exception des ferments lactiques, indifféremment que ce soient des *Lactococcus*, des *Lactobacillus* ou des *Lactosarcina*.

Même la *Sarcina* à grandes cellules que j'ai décrite il y a quelque temps [1]), que des recherches ultérieures m'ont fait identifier avec la sarcine de l'estomac (*Sarcina ventriculi*), et qui n'a qu'un faible pouvoir acidifiant, notamment 3 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3. d'extrait de malt ou de bouillon au glucose, ne décompose pas du tout l'eau oxygénée.

Si l'on songe à la généralité de la distribution de la catalase dans le règne animal et dans le règne végétal, ainsi que dans le monde des microbes, l'absence de ce corps dans les ferments lactiques est bien remarquable.

Tous les ferments lactiques actifs du lait intervertissent le sucre (réaction de l'invertase) et peuvent décomposer plus ou moins facilement l'esculine et l'indican (réaction de l'émulsine). La réaction sur l'esculine s'effectue en introduisant p. ex. dans de l'agar au petit-lait, ou de la

[1]) Ces *Archives*, (2), 11, 200, 1906.

gélatine au petit-lait, 0,1 % de cette substance et quelques gouttes d'une solution de citrate de fer.

Des traits inoculatoires, tracés au moyen d'espèces décomposant l'esculine, produisent des champs de diffusion d'esculate de fer, brun intense si la réaction est alcaline, noir si la réaction est acide; les ferments lactiques sont reconnaissables aux champs noirs dans lesquels gisent leurs colonies [1]. Aussi longtemps qu'il y a encore de l'esculine, on le reconnaît à la belle fluorescence bleue de toute la plaque, lorsque la réaction est faiblement alcaline. On peut employer d'une manière analogue l'indican, mais alors il n'est pas nécessaire d'introduire un sel de fer, parce que l'indoxyle mis en liberté par la décomposition du glucoside s'oxyde de lui-même à l'air en formant de l'indigo. Les ferments lactiques ne décomposent ces deux glucosides que lentement, il est vrai, mais les réactions sont néanmoins parfaitement utilisables et très caractéristiques. Ces ferments ne décomposent pas l'amygdaline [2].

Une des propriétés les plus remarquables des ferments lactiques est leur pouvoir de réduire le lévulose en mannite [3]; cette dernière substance se reconnaît même dans des solutions nutritives concentrées à sa cristallisation facile par évaporation. Une seule goutte, séchée sur un porte-objet, donne ordinairement déjà à l'examen microscopique la certitude absolue au sujet de l'existence de cette réaction.

Par là les ferments lactiques contrastent d'une manière frappante avec les bactéries de l'acide acétique, pourtant si voisines; celles-ci font précisément le contraire, c. à d. qu'elles oxydent la mannite et la transforment en lévulose.

Tout comme bien d'autres espèces de bactéries, les ferments lactiques actifs ont un fort pouvoir réducteur pour beaucoup de matières colo-

---

[1]) Je dois à mon collègue M. TER MEULEN la connaissance de cette réaction ferrique particulièrement sensible; on l'applique depuis des années dans mon laboratoire.

[2]) L'amygdaline se décompose en général beaucoup plus difficilement que les autres glucosides susnommés sous l'influence de la vie microbienne. Les moisissures la transforment le plus souvent en amygdalate d'ammoniaque; la levure de bière en fait de l'amygdalonitrilglucoside et du glucose. Je n'ai observé jusqu'ici une décomposition avec séparation d'huile d'amandes amères, d'acide cyanhydrique et de glucose que chez *Saccharomyces apiculatus* et chez le ferment butyrique anaérobie *Granulobacter saccharobutyricum*.

[3]) M. W. BEIJERINCK, Sur les ferments lactiques de l'industrie. Ces *Archives*, (2), 212, 1901. KAYSER, Fermentation lactique. *Ann. de l'Inst. agron.*, 1904.

rantes; on le démontre aisément en inoculant les ferments dans de profondes éprouvettes, remplies de lait bouilli et coloré au tournesol. Le tournesol rougi se décolore à partir du fond progressivement jusque près de la surface, mais il redevient rouge si en secouant on introduit de l'air dans le liquide. L'épaisseur de la couche rouge dans le lait caillé donne une mesure précise de l'intensité de la croissance et du processus de réduction. Moins cette couche rouge est épaisse, plus évidemment les deux fonctions sont intenses.

2. *Les facteurs de la variabilité.*

Beaucoup de ferments lactiques, et probablement tous, présentent à un haut degré la faculté de varier par des cultures prolongées, aussi bien au point de vue de leurs propriétés physiologiques qu'au point de vue de leurs caractères morphologiques. Mais cette variabilité est loin d'être la même pour les diverses tribus provenant d'isolements différents d'une même espèce; or, cela peut donner lieu à des difficultés dans l'étude des espèces. Les circonstances qui régissent cette variabilité ne sont connues qu'en partie; de ce nombre sont certainement la température et la pression de l'oxygène, lorsqu'elles sont trop au-dessus ou en-dessous de l'optimum de ces agents pour les fonctions vitales; c'est ce qu'on peut prouver avec une netteté toute particulière, surtout chez la bactérie du lait filant (lange wei), le *Lactococcus hollandiae.*

Cette espèce remarquable est caractérisée par une formation abondante de mucus lorsqu'on la cultive dans le lait pur ou le petit lait, mais à des températures supérieures à 20° elle perd cette propriété, aussi bien sous la pression ordinaire de l'oxygène qu'en l'absence complète de ce gaz, si la modification dans ces circonstances peut agir sur les microbes en voie de croissance. C'est ce que l'on prouve en cultivant le *Lactococcus* en flacon fermé; la couche supérieure, immédiatement au-dessous du bouchon, où il y a encore un faible accès de l'air, devient tout à fait fluide et contient alors un *Lactococcus* ordinaire, stable par hérédité, formant peu d'acide et pas de mucus. Même en cultivant le microbe du lait filant dans du lait bouilli, dans de petits ballons où l'air a librement accès, on obtient à 24°, après un ou deux transports, un *Lactococcus* qui ne donne plus de mucus du tout. Si l'on prend les matériaux pour le transport au fond de cultures faites en flacons bouchés, c. à d. à un endroit que l'air ne pouvait pas atteindre, après avoir répété une ou

plusieurs fois, et de la même façon, le transport de la culture, on obtient un *Lactococcus*, qui ne présente plus trace de formation de mucus.

Mais à une certaine distance de la surface il y a une région où l'on trouve des matériaux non changés, mucigènes, héréditairement stables.

Or, ce qui s'observe dans ce cas avec facilité existe aussi chez les autres espèces de ferments lactiques; un examen minutieux apprend notamment qu'ils ne présentent des caractères spécifiques fixes que si on les cultive constamment sous une pression d'oxygène déterminée; sinon on voit disparaître certains caractères et d'autres apparaître, réellement ou en apparence. On peut donc démontrer en certains cas, et rendre probable en d'autres, que chaque espèce doit se présenter en trois variétés (reliées par des formes de transition), savoir comme forme normale, et comme variants de haute pression et de basse pression.

Comme on peut constater des faits analogues dans d'autres divisions de la classe des bactéries, il y a lieu de leur attribuer une signification principielle.

Quant à l'autre facteur décisif qui peut produire la variabilité des ferments lactiques, la température, l'expérience apprend qu'une culture prolongée au-dessus de la température optimale de croissance donne naissance à des variants nettement distincts.

Dans d'autres cas la cause de la variabilité est inconnue; il arrive souvent, p. ex. en cultivant une espèce prise de la nature pour la première fois, que l'on obtient des colonies très variables, dont on reconnaît qu'elles appartiennent à une même espèce uniquement parce que beaucoup de colonies varient par secteurs et montrent ainsi le lien génétique des variants.

Mais même dans ces cas il y a lieu d'admettre que ce sont les nouvelles conditions vitales auxquelles sont soumis les microbes sortis d'un milieu naturel, c. à d. le changement de pression de l'oxygène et de température, qui ont été les facteurs principaux du processus de variation que l'on voit pour ainsi dire s'effectuer sous les yeux. L'observation est tellement générale, et elle est si étroitement liée à l'essence même de la vie, que l'on doit tenir pour probable que chez les animaux et les végétaux supérieurs aussi un changement local dans l'accès de l'oxygène, en rapport avec la température, joue un rôle important dans la morphogenèse.

Comme l'examen d'autres espèces microbiennes apprend que, si cer-

taines substances viennent à manquer dans le milieu nutritif pendant la croissance, l'oxygène ayant convenablement accès, il peut en résulter une variation héréditaire, — ainsi p. ex. chez *Schizosaccharomyces octosporus* qui se transforme ainsi en un variant sans spores, tout à fait différent de la forme principale, — il y a lieu d'invoquer également ce facteur quand il s'agit d'expliquer la grande variabilité des ferments lactiques; mais les observations qui s'y rapportent ne permettent pas encore de tirer des conclusions bien nettes.

3. *Culture sélective des microbes de la fermentation lactique mucilagineuse.*

Il y a lieu d'admettre que ce sont les ferments lactiques produisant du mucus qui sont les formes normales, différenciées le plus complètement et que les formes qui n'en produisent pas sont des espèces dérivées. Ce sont donc les espèces mucigènes qui méritent d'être traitées en premier lieu.

Aux espèces mucigènes typiques appartient le microbe du lait filant (*Lactococcus hollandiae*), qui a joué un rôle important dans la lutte contre les défauts du fromage en Hollande septentrionale, surtout avant l'introduction des cultures pures dans l'industrie laitière, et que l'on emploie encore çà et là dans le même but.

J'ai reconnu ensuite que la nourriture populaire norvégienne, connue sous le nom de „tjaette molken'', dont je dois un échantillon à la bienveillance de M PENNINK à Rotterdam, se compose de lait où le microbe du lait filant, ou du moins une forme très voisine, a produit de l'acide et du mucus.

Jusqu'ici on ne connaissait pas d'autre matériaux où existent ces microbes ou des microbes voisins, apparemment parce que les véritables conditions de culture étaient restées mal connues et qu'on ne disposait pas d'une bonne méthode d'accumulation. Si l'on prend le mot espèce dans une acception un peu large, il me semble qu'il est permis de réunir le groupe, que j'ai obtenu de la façon que je vais décrire, avec celui que je viens de nommer pour en former une seule espèce principale.

Partant des propriétés suivantes, admises comme les plus caractéristiques pour les microbes de la fermentation lactique mucilagineuse:

1°. l'optimum de température pour la croissance est à 20° ou plus bas, ce qui les place entre les *cryophiles* et les *mésophiles*,

2°. à 20° ces formes ne peuvent concourir avec le reste du monde microbien que dans des conditions de culture anaérobies, et

3°. la nourriture doit être constituée par des matériaux contenant des peptones et des hydrates de carbone,

j'ai réussi à trouver une pareille méthode. Il est vrai que je n'ai examiné de cette façon qu'une seule matière, savoir la levure pressée de boulanger, mais on peut opérer d'une façon analogue avec du terreau, des matières en voie de fermentation et où la fermentation a cessé, en somme avec les substances les plus diverses et peut être qu'on réussira aussi.

Voici comment l'épreuve a été faite. Dans un petit flacon de 30 cm^3. de capacité, entièrement rempli d'extrait de malt, contenant environ 10 % d'extrait, auquel j'ai encore ajouté $^1/_2$ % de pepton siccum, j'introduis un peu de levure comprimée, p. ex. un demi-gramme. A une température de 18° à 20° il s'y manifeste une paisible fermentation, qu'on laisse continuer pendant 24 à 72 heures; comme l'air n'a pas accès dans le flacon la levure ne croît presque pas, par contre les divers ferments lactiques croissent vigoureusement. Il ne se développe pas d'autres espèces microbiennes, et il n'est pas rare de voir que déjà par cette première culture le contenu du flacon devient quelque peu mucilagineux.

Que ce soit le cas ou non, on transporte p. ex. $^1/_2$ cm^3. de l'extrait de ce malt fermenté dans un autre flacon de 30 cm^3. tout à fait rempli maintenant de lait bouilli, privé d'air. A la température ordinaire il ne peut se développer dans ces conditions qu'une flore de ferments lactiques, et si l'espèce mucigène est présente c'est celle-là qui l'emporte. Or, l'expérience apprend qu'au bout de 2 à 3 jours le lait devient réellement filant, et par transport dans le sérum de lait on obtient une culture qui parfois diffère si peu du lait filant ordinaire, qu'on peut conclure à l'identité d'espèce, si pas à l'identité de variété.

Il est évident que je ne puis pas assurer que de pareils microbes existent dans chaque échantillon de levure comprimée; c'est pourquoi j'ajouterai que je me suis servi pour mes expériences de levure provenant de la Nederl. Gist- en Spiritusfabriek à Delft, laquelle contenait probablement de la levure préparée par la procédé dit „à l'air''.

La culture ainsi obtenue, ensemencée dans du lait, diffère de ce qui se forme par ensemencement du lait filant de la Hollande septentrionale en ceci, que l'on observe dans le premier cas de courts bâtonnets ou des

globules allongés, dans l'autre cas des streptocoques ou des formes quelque peu allongées aussi, mais rappelant plutôt des microcoques.

Je présume qu'en répétant l'expérience on trouvera bien des variétés différentes, et qu'en appliquant la méthode à d'autres matériaux que la levure on obtiendra peut-être de nouvelles espèces de ferments lactiques mucigènes.

4. *Culture sélective des lactocoques de la crême aigrie.*

Comme les *Lactococcus* et les *Lactobacillus*, qui existent tous deux dans le lait aigri, spontanément ou d'autre façon, dans le fromage et dans bien d'autres produits du lait, semblent croître le mieux dans le lait même [1]), les expériences de culture doivent être faites avec du lait.

Pour arriver pratiquement à une culture pure de *Lactococcus*, en partant du monde microbien qui existe dans le lait ordinaire, on peut opérer comme suit.

L'optimum de croissance est situé vers 30° (mésophilie) ou plus bas, et comme les espèces de *Lactococcus* (tout comme celles de *Lactobacillus*) sont fort microaérophiles, parfois même anaérobies (ce qui veut dire qu'elles ne croissent pas du tout à l'air libre), on fait bien de cultiver à l'abri de l'air, de sorte que l'expérience revient à ceci.

On remplit complètement de lait de marché un flacon à bouchon rodé et on expose à 30°. Au bout de 24 heures déjà, ou un peu plus tard, une flore de *Lactococcus* commence à refouler les autres microbes; il n'est pas rare que ce développement soit précédé d'une faible fermentation de *B. coli* ou *B. aërogenes*.

Après que l'on a transporté la culture une ou deux fois dans du lait bien bouilli, dans des circonstances identiques d'ailleurs aux précédentes, ce qu'on fait en inoculant une trace de la culture obtenue dans le pre-

---

[1]) Il n'est pas impossible qu'il existe des „peptones" qui, ajoutées à du glucose ou du lactose comme source de carbone, conviennent mieux encore comme nourriture des ferments lactiques que le lait lui-même. Combien est grand la différence d'action de peptones de diverses provenances sur les microbes, c'est ce que l'on observe le mieux chez les espèces de levure, qui en général se laissent nourrir beaucoup mieux avec des „peptones végétales" qu'avec des „peptones animales". On a tâché d'exprimer l'énigme des peptones en introduisant le mot „bios", pour indiquer les composés azotés qui sont les plus appropriés comme nourriture des levures. Le rapport entre les peptones et les ferments lactiques est plus intime encore qu'entre ces corps et les diverses espèces de levures, mais je ne saurais insister ici sur ce point.

mier flacon dans un deuxième flacon rempli de lait privé d'air par ébullition, la culture de lactocoques se débarrasse complètement de tous les microbes étrangers, et on obtient une matière parfaitement utilisable dans la pratique laitière et présentant un haut degré de pureté. Si le pouvoir acidifiant en est plus bas qu'on ne désire, p. ex. 5, alors qu'on voudrait avoir 8 à 10 cm^3. d'acide normal pour 100 cm^3. de lait, cela tient au phylum individuel accidentellement obtenu, et on recommence de nouveau en suivant la même série d'opérations, ou bien on commence par infecter au moyen d'un lait de beurre de bonne qualité, de fromage, de lait aigri spontanément, de terreau de jardin ou même de bouse de vache, tous matériaux contenant les variétés les plus diverses de lactocoques.

Toutefois, comme ces diverses matières et surtout le lait de beurre peuvent contenir la levure du lactose, on peut s'attendre à observer au commencement une forte fermentation alcoolique dans les flacons. Mais cette fermentation cesse bientôt quand on transporte dans du lait qui a été privé d'oxygène par ébullition.

Si l'on a poursuivi la culture pendant longtemps de cette façon, c.àd. à l'abri de l'air, on obtient à chaque nouveau transport une teneur en acide assez constante, mais pas plus élevée que 10 à 12 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3. de lait. Sur des plaques d'agar au sérum ou de gélatine au sérum, exposées à l'air, la croissance des lactocoques obtenus dans ces conditions est variable; parfois il se forme beaucoup de colonies aérobies, qui donnent la même acidification que les cultures dans les flacons, et dans d'autres cas on ne voit rien se former.

Le premier groupe correspond aux formes ordinaires que l'on trouve dans le commerce et qui servent à aigrir la crême. La matière commerciale se compose d'ordinaire d'une culture de ces microbes, séchée sur du sucre de lait ou sur de la fécule. En outre, on trouve dans le commerce des cultures pures aérobies dans le lait ou le petit-lait, vendues en bouteilles.

Le deuxième groupe, celui des cultures qui ne se développent pas à l'air libre, convient encore mieux pour aigrir la crême que les variétés aérobies, précisément parce que les formes anaérobies de *Lactococcus* ont une plus grande tendance à produire l'arome désirable dans le beurre que les formes plus aérophiles [1]).

---

[1]) Dans les derniers temps, j'ai rencontré de pareilles bactéries lactiques anaérobies dans des préparations commerciales.

Pour cette dernière raison, aussi bien qu'en raison de la grande pureté des cultures obtenues par la „méthode des flacons", il y a lieu de donner la préférence, dans l'industrie pratique du laitage, aux formes anaérobies plutôt qu'aux cultures soi-disant pures du commerce, qui le plus souvent ne sont pas pures du tout, et contiennent généralement, à côté de lactocoques, un grand nombre de germes de corruption. D'après les résultats de nombreuses recherches, je puis donc recommander aux intéressés l'application de la méthode décrite ici. Le mieux serait de faire ces cultures dans les laiteries elles-mêmes, mais ceux qui vendent les cultures pures trouveront aussi avantage à suivre le précepte donné ici, car ils obtiendront un meilleur produit que par la voie ordinaire de la sélection de colonies aérobies. Le procédé est d'ailleurs plus simple et plus scientifique.

A mon avis, il n'y a pas de raison suffisante pour faire des espèces séparées des formes aérobies et anaérobies de *Lactococcus*, qui ont été obtenues par les voies indiquées. Ce ne sont que des variants d'une seule et même espèce, dont le besoin d'oxygène est différent, ce qui résulte e. a. du fait qu'un seul et même isolement présente avec le temps des différences notables, précisément au point de vue en question; en outre, en faisant divers isolements, on peut obtenir toutes les transitions entre les variétés plus ou moins aérobies.

Enfin, je ferai encore remarquer qu'en suivant la „méthode des flacons" à basse température on obtient, dans des cas exceptionnels, au lieu d'une culture d'un vrai *Lactococcus*, un *Lactobacillus*, que l'on peut d'ailleurs obtenir également en partant du fromage, par sélection de colonies. Mais dans ces conditions je n'ai rien observé de l'arome agréable des lactocoques anaérobies, de sorte que je ne recommande pas ces bacilles pour aigrir la crême.

5. *Culture sélective des bacilles lactiques.*

Si l'on place du lait, devenu spontanément acide par le *Lactococcus lactis*, ou mieux encore du lait de beurre, dans un thermostat à 40° environ, et à l'abri de l'air, on constate au bout de quelques jours que la teneur primitive en acide, qui n'était que de 8 à 12 cm^3., monte jusqu'à environ 18 à 20 cm^3. par 100 cm^3. de lait. Il est bon d'employer pour l'expérience un flacon à bouchon rodé de 250 à 300 cm^3. de capacité, complètement rempli de lait. Si l'on prend pour la première épreuve

une quantité plus petite que celle que je viens de nommer, le résultat devient incertain, soit par l'influence perturbatrice de l'air, soit par le petit nombre de bactéries qui contribuent au phénomène essentiel.

Le premier changement que l'on constate alors dans le lait aigri est une fermentation alcoolique médiocrement intense, produite par la levure du lactose qui ne fait presque jamais défaut, et en même temps une séparation complète de la caséine, que l'anhydride carbonique transporte vers la surface du liquide.

Au microscope on constate que les lactocoques primitivement présents sont remplacés par des formes plus allongées, tronquées aux extrémités et réunies en chapelet; en même temps le titre de l'acide peut s'abaisser notablement, et tomber par exemple en 12 heures de 8 cm^3. à 6 cm^3.; cette diminution doit être attribuée à la levure du lactose, qui peut se servir de l'acide lactique libre comme aliment carboné. Par transport à l'abri de l'air cette levure est rapidement supplantée par les ferments lactiques beaucoup plus forts, tout comme dans la culture sélective des lactocoques.

Les vrais lactobacilles n'apparaissent le plus souvent qu'au bout de 2 à 3 jours, et alors, en même temps qu'ils se développent davantage, le titre de l'acide augmente rapidement jusqu'à 20 et même 25 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3. de lait. Une fois que ce degré d'acidité est atteint on n'observe généralement plus d'augmentation, même après plusieurs jours, et, dans les cas où il y a encore augmentation, il est probable que le liquide a été aéré, ce qui a permis aux bactéries du vinaigre de se former et de produire l'acétification de l'alcool.

Tantôt il est aisé d'obtenir des cultures pures des lactobacilles, tantôt la chose est assez difficile, notamment si l'on a affaire à une variété anaérobie; mais il est toujours difficile d'obtenir avec ces cultures pures un degré d'acidité du lait quelque peu élevé; on y réussit le mieux (mais pas toujours) en ensemençant les lactobacilles en même temps qu'un lactocoque, qui sert alors à la première acidification jusqu'à 5 à 8 cm^3. Lorsque ce degré est atteint, et que la pression de l'oxygène à suffisamment diminué, ce qui en flacon fermé se produit également sous l'action des lactocoques, les lactobacilles peuvent se développer et acidifier davantage.

Du fait que dans l'expérience décrite on obtient des lactobacilles plus ou moins complètement anaérobies, il résulte déjà que l'on peut s'attendre à trouver plusieurs variétés. En continuant l'examen on reconnaît que

les différences entre les variétés peuvent s'étendre à d'autres caractères encore, et devenir tellement grandes, à un point de vue tant physiologique que morphologique, qu'il semble nécessaire de distinguer des espèces.

Ce sont surtout les dimensions des bâtonnets, le degré de ramification des colonies sur plaques d'agar, la production de mucus, la production ou l'absence d'anhydride carbonique comme produit de fermentation à côté de l'acide lactique, et l'action sur diverses espèces de sucres qui y donnent lieu. Mais plus on pénètre dans ces différences, plus on reconnaît qu'il est difficile de faire les descriptions nécessaires pour donner à d'autres une idée nette de ce que l'on a trouvé [1]; à cause de la grande quantité de formes qui se présentent dans la nature, ou plus exactement peut être dans la culture, et de la petitesse des différences par lesquelles ces formes se distinguent les unes des autres, si l'on ne se bornep as à considérer les extrêmes de la série.

Mais si l'on se contente de décrire ces formes extrêmes, on arrive à distinguer deux groupes, que j'ai appelés antérieurement [2]) *Lactobacillus caucasicus* et *L. longus*. Sans attacher trop d'importance à cette subdivision, je m'y tiendrai cependant, parce que je pense que les faits que j'ai mentionnés sont par là assez bien groupés.

Le groupe *longus* est caractérisé par le fait qu'il n'attaque pas le maltose mais bien le lactose, ce qui fait que dans l'extrait de malt il ne forme pas d'acide ou du moins fort peu. Cultivées dans le lait où une culture préalable de *Lactococcus* a produit 5 à 8 cm^3. d'acide lactique par 100 cm^3. de lait, les formes de ce groupe produisent encore une fois la même quantité d'acide, de sorte que le titre s'élève jusqu'à 10 à 16 cm^3.; mais ce dernier nombre est une exception. Le plus souvent on n'observe pas de dégagement d'anhydride carbonique, mais parfois il s'en produit et il peut même s'en former une telle quantité, qu'on obtient une boisson lactée, mousseuse comme du champagne.

Les formes de *longus* obtenues à 40° sont reliées par une série de transitions à des lactobacilles dont les conditions vitales optimales correspondent à des températures plus basses, mais qui sont plus rares dans le lait.

Le groupe *caucasicus* comprend les lactobacilles qui sont capables de

---

[1]) On peut s'en convainere encore plus en lisant les recherches de M. W. Henneberg, Zur Kenntniss der Milchsäurebakterien. Sonderabdruck aus *Zeitschr. f. Spiritusindustrie*, N°. 22—31, 1903. Parey, Berlin.

[2]) Sur les ferments lactiques de l'industrie. Ces *Archives*, (2), 6, 212, 1901.

donner au lait un très haut degré d'acidité. A 37 ou 40° p. ex. on peut titrer au bout de trois jours 20 à 23 cm³. d'acide normal par 100 cm³. de lait. Une fois que cette teneur est atteinte l'acidification s'arrête. Dans ce cas-là aussi il existe une forme parallèle qui, en dehors d'une grande quantité d'acide lactique, forme de l'anhydride carbonique. On ne sait pas encore avec certitude quel est le produit qui, à côté de l'anhydride carbonique, se forme aux dépens de la molécule de lactose, mais il est probable que c'est de l'alcool éthylique. M. G. BERTRAND a prouvé (l. c. p. 370) que ces ferments peuvent engendrer en outre de l'acide succinique. On a surtout appris à les connaître par leur présence dans le kefyr, au sujet duquel j'ai déjà écrit antérieurement [1]. Plus tard j'ai pu constater [2] qu'on ne les trouve pas seulement dans le kefyr, mais que sous notre climat ils peuvent se présenter parfois dans le lait de beurre, le fromage et la levure de boulanger ordinaire.

6. *Yoghurt et maya.*

Les préparations de lait aigri sont employées comme boissons ou mets en tant de pays orientaux, et leur usage date d'une antiquité si haute, qu'on ne saurait douter de leur action hygiénique favorable; d'ailleurs, le fait qu'il s'est constitué diverses sociétés pour tâcher de repandre de nouvelles préparations de ce genre semble indiquer que l'attention des peuples occidentaux est également fixée sur ce point.

Dans les préparations des peuples orientaux aussi bien que dans celles de l'industrie on trouve toujours des ferments lactiques du genre *Lactobacillus*, et généralement aussi *Lactococcus*. Ces ferments lactiques seuls déterminent la nature du „leben raïb" d'Egypte [3], du „yoghurt" de Bulgarie [4], et probablement aussi du „prostokwacha" et du „véranetz" de Russie, dont parle M. METCHNIKOFF. Dans le „kefyr" du Caucase, le „koumys" de l'Asie centrale [5] et le „mazun" d'Arménie [6], on trouve

[1]) Sur le Kefyr. Ces *Archives*, 23, 428, 1891.

[2]) Ferments lactiques de l'industrie; l. c. p. 369.

[3]) *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 16, 65, 1902.

[4]) MASSOL et GRIGOROFF, *Revue médicale de la Suisse romande*, 1905, p. 716. BERTRAND et WEISWEILLER, Action du ferment Bulgare sur le lait. *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 20, 977, 1906.

[5]) Pour Kefyr et Koumys, voir WEIGMANN dans LAFAR, *Technische Mykologie*, Bd 2, p. 128, 1905.

[6]) *Centralbl. f. Bacteriol.*, 2te Abt., Bd. 15, p. 577, 1906.

en outre des levures du lactose; mais celles-ci peuvent aussi faire défaut dans certaines circonstances, sans que par là le caractère proprement dit de ces boissons soit perdu.

Tous les autres microbes, dont il est question dans la bibliographie comme existant dans ces boissons ou dans leur ferments, tels que *Oidium*, *Mucor*, d'autres moisissures, torule, levure rouge, bactéries acétifiantes, ferment butyrique, bactéries protéolytiques, n'existent que si la préparation a été défectueuse, de sorte que l'on peut dire que dans tous les cas examinés c'est une fermentation lactique pure qui est l'essentiel, et que parfois aussi on désire ou on tolère une fermentation alcoolique [1]).

Aussi, dans les préparations industrielles dont le yoghurt est la base, on ne cultive que des ferments lactiques. J'ai examiné une de ces préparations, que l'on vend sous le nom de „maya" [2]) ou ferment bulgare, et sur laquelle M. le Dr. de Lint, de Scheveningue, a attiré mon attention.

Ce „ferment" intéressant est une poudre jaunâtre, à forte réaction acide, qui se compose, d'après l'examen chimique, microscopique et bactériologique, de caséine, acide lactique, graisse et bactéries lactiques; ce n'est apparemment pas autre chose que du yoghurt évaporé à basse température, probablement dans le vide. Pour ce qui est du yoghurt lui-même, voici comment on prescrit sa préparation au moyen du ferment, qui d'après mon expérience réussit fort bien.

On évapore du lait jusqu'à le réduire de volume de moitié, on le refroidit (jusqu'à une température qui n'est pas indiquée; j'ai choisi moi-même 40°, parce que j'ai reconnu que 45° était trop haut et 37°

---

[1]) Pour quelqu'un qui ne s'y connaît pas, l'étude de la bibliographie conduit au résultat contraire; beaucoup de descriptions microbiologiques de ces produits ont été faites par des commençants, qui ne connaissaient pas assez les propriétés des ferments lactiques et attribuaient une importance exagérée aux impuretés.

[2]) L'étiquette porte: Maya bulgare, Société de la maya bulgare, Garnier & Cie., Paris, 16 Rue Popincourt. La Société de Pury, Montreux, lance dans le commerce un ferment analogue, sous le nom de „maya bacilline", et la Société Henneberg, Genève, livre comme „lacticose" une préparation liquide. On peut en outre se procurer à Paris: la Lactobacilline de Metchnikoff dans „Le Ferment", Fournisseur de l'Assistance publique, 77 Rue Denfert-Rochereau (les préparations de cette firme font très bonne impression). La „Biolactyle de Tournier" et le „Bouillon paralactique de Tissier" se vendent à Paris, mais l'adresse m'est inconnue.

trop bas), et sur un volume de 250 cm^3. on ajoute la quantité de ferment que peut contenir une petite cuiller qui accompagne la préparation. Déjà au bout de six heures environ le lait commence à se cailler manifestement; au bout de 24 heures j'ai titré 12 cm^3., et après 3 $\times$ 24 heures 20 à 23 cm^3. d'acide lactique normal par 100 cm^3. de lait évaporé; celui-ci est maintenant transformé en yoghurt.

Comme un titre de 10 cm^3. correspond à 0,9 % d'acide lactique, le titre de 20 correspond à un peu moins de 2 % du lactose disparu. Supposant que le lait évaporé contient environ 9,6 % de sucre de lait, il en résulte que 7 % de ce sucre restent encore inaltérés. Il est évident que la caséine est caillée et le tout est transformé en une masse solide, mais tendre, d'une saveur fortement sucrée.

D'ailleurs, l'évaporation du lait n'est pas nécessaire, mais le yoghurt préparé au moyen de lait ordinaire reste plus liquide, et puisque le degré d'acidification y est tout aussi grand que dans la matière évaporée, il ne resterait de la quantité primitive de lactose, c. à d. des 4,8%, que 2,5% environ, de sorte que le goût sucré en est beaucoup moins prononcé.

Lorsqu'on a preparé le yoghurt de la façon décrite, à l'air libre, et qu'on l'inocule dans une nouvelle quantité de lait, on commence par obtenir de nouveau du yoghurt avec le même titre d'acidité que la première fois. Mais, si l'on répète les transports, j'ai constaté, après 3 ou 4 inoculations, qu'il se présente des difficultés et qu'il faut employer des quantités de matière plus grandes pour que l'acidification continue. L'expérience réussissait bien mieux quand le yoghurt était préparé dans un flacon entièrement rempli et bouché; on peut alors répéter les transports plus souvent, mais j'ignore si cela continuerait à la longue. Il semble qu'ici aussi la difficulté réside dans un choix judicieux de la pression de l'oxygène, à laquelle les bactéries lactiques actives conservent leurs propriétés sans modification; et cette difficulté est accrue par la présence de deux formes différentes, dont les optima de température et de pression sont différents.

De ces deux formes, l'une est de nouveau un *Lactococcus*, l'autre un *Lactobacillus*.

Le premier s'écarte un peu du *Lactococcus* ordinaire en ce que les articles en sont plus étirés et rappellent de courts bâtonnets, et aussi en ce que l'optimum de température pour la croissance est plus élevé: cet optimum est plus rapproché de 37° que de 30°. Cette forme fait donc à un certain point de vue la transition à un *Lactobacillus*. Il fut

très facile de l'isoler, même à 30°, sur des plaques d'agar au lait.

Quant à la deuxième espèce, la véritable *Lactobacillus* du yoghurt, il fut assez difficile de l'isoler sur des plaques d'agar au lait, plus facile au contraire sur des plaques d'agar à l'extrait de malt. On trouve dans la bibliographie que M. Grigoroff lui a donné le nom de *Bacillus Massol*, mais cette dénomination me paraît superflue, parce que les caractères s'accordent bien avec ceux des bacilles du kefyr, qui existent aussi dans notre entourage, p. ex. dans la levure et dans le lait de beurre, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer antérieurement. Ensemencés dans du lait un peu aigre, ils peuvent y produire, sans l'aide d'autres bactéries, le haut degré d'acidité susmentionné. Il ne se dégage pas d'anhydride carbonique et le goût du produit obtenu est très pur, bien qu'il semble qu'avec une teneur pareille en acide la graisse doive commencer à se décomposer.

M. Metchnikoff attribue à l'emploi du yoghurt une action très favorable sur l'organisme, par la diminution des phénomènes d'auto-intoxication provenant du canal intestinal; il explique cette action en admettant que le *Lactobacillus* du yoghurt conserve son activité dans l'intestin, après avoir passé l'estomac, et empêche la formation des produits occasionnant l'auto-intoxication, et provenant d'autres bactéries [1]). Je ne doute pas que l'acide lactique puisse avoir en certains cas une pareille action, mais je tiens pour fort peu probable que la présence des bactéries lactiques provenant du yoghurt soit nécessaire dans le canal intestinal; et cela en premier lieu parce que les intestins contiennent déjà des ferments lactiques de plusieurs espèces, même sans l'emploi de yoghurt ou d'autres préparations de lait aigri; et en second lieu parce que les conditions de formation d'acide lactique par les ferments lactiques actifs n'existent pas dans l'intestin, ou du moins ces conditions y sont très désavantageuses.

Pour ce qui est du premier point, je citerai les expériences suivantes. Si l'on infecte du lait stérile avec des déjections de diverse provenance (homme, bétail), et qu'on le traite ensuite comme je l'ai décrit anté-

---

[1]) Quelques remarques sur le lait aigri. Rémy, Paris 1907. Dans cette brochure, M. Metchnikoff pose diverses assertions, mais n'en donne pas de preuves concluantes. D'ailleurs, sa description bactériologique à la page 26 est peu claire et étrange. L'ouvrage développé et intéressant du Dr. A. Combe, L'autoïntoxication intestinale, Paris, 1907, n'est pas non plus tout à fait convaincant au point de vue microbiologique.

rieurement pour la culture sélective de *Lactococcus*, c. à d. à l'abri de l'air et à une température comprise entre 23 et 26° on le soumette à des transports successifs, on obtient réellement le genre de microbes en question, au moyen duquel on peut tout aussi bien aigrir la crême qu'avec les meilleures cultures préparées comme je l'ai dit plus haut.

Si l'on infecte de la même façon du lait stérile et qu'on l'expose aux conditions vitales décisives pour *Lactobacillus*, c. à d. qu'on cultive entre 40 et 45° à l'abri de l'air, il se produit d'abord une fermentation due à *coli*, et puis, ou en même temps, on obtient souvent aussi une fermentation butyrique, mais pas du tout de fermentation lactique, qui devrait pourtant se produire inévitablement si les ferments lactiques étaient présents en quantité relativement grande. Ce n'est que par des passages successifs qu'on obtient le *Lactobacillus*, qui donne en peu de temps un titre d'acidité de 10 à 13 cm^3. d'acide normal.

Il n'y a donc pas à en douter, les matières fécales normales contiennent déjà le *Lactobacillus* et le *Lactococcus*. Ils sont rares cependant et n'appartiennent pas du tout, comme le *coli*, à la flore intestinale proprement dite, mais à la flore accidentelle, qui se compose de tout ce qui est introduit et est en état de passer l'estomac et l'intestin en restant vivant, mais sans se multiplier. Il semble qu'il n'y ait pas lieu de leur attribuer une action de quelque importance.

Quant au second point, la question de savoir pourquoi, dans le canal intestinal, les conditions nécessaires à la croissance des ferments lactiques actifs font défaut, la réponse est celle-ci, que le contenu de la partie de l'intestin la plus importante dans nos considérations présente une réaction alcaline, et les sucres qui s'y forment ou y sont apportés, pour autant que la paroi intestinale ne les absorbe pas, seront inévitablement attaqués par *coli*, qui dans ces conditions est le plus fort et refoule tous ses concurrents.

Comment se fait-il que *coli* (et *aërogenes*) l'emportent ici si complètement sur les ferments lactiques? A mon avis, cela s'explique par le fait important, et dont on n'a pourtant pas suffisamment tenu compte, que les espèces mentionnées en premier lieu peuvent parfaitement se nourrir uniquement de peptone et se multiplier aux dépens de cette substance, alors que les ferments lactiques actifs ne possèdent pas du tout ce pouvoir et ont encore besoin d'un hydrate de carbone pour leur nourriture.

Si l'on songe en outre qu'en présence d'un hydrate de carbone le coli peut encore se nourrir d'autres sources d'azote que de peptone, p. ex.

d'amines et de sels ammoniacaux, tandis que les ferments lactiques actifs ne le peuvent pas et exigent des peptones comme nourriture azotée, il est clair que pratiquement l'intestin contient partout une nourriture convenable pour les diverses formes de *coli*, et que ce microbe s'empare infailliblement de cette nourriture aux quelques endroits où elle serait suffisante aussi pour les ferments lactiques. Là où il n'y a que des peptones, le *coli* contribuera en outre à élever la réaction déjà alcaline du contenu intestinal, et rendra par là les conditions vitales plus défavorables encore, non pas pour lui-même, mais pour les ferments lactiques.

Il est donc clair que dans le canal intestinal il peut exister une flore de *coli*, mais pas de flore de microbes lactiques.

Les déjections à coloration jaune des enfants pendant la période d'allaitement peut servir de preuve à notre manière de voir. On reconnaît au microscope que leur masse est constituée presque entièrement par des bactéries, dont de beaucoup le plus grand nombre sont des *coli* [1]; il y a bien aussi des ferments lactiques, mais comme ci-dessus leur nombre est très restreint. Ce fait prend une signification particulière si l'on songe que ESCHERICH, qui a découvert les bacilles *coli*, précisément dans les faeces d'enfants allaités, a prouvé que cet état existe déjà immédiatement en arrière de l'estomac du nourrisson, où *coli* et *aërogenes* prédominent, ce qui, en rapport avec ce qui précède, conduit nécessairement à la conclusion, que même aux endroits de l'intestin où on s'attendrait surtout à trouver une flore lactique, cette flore ne peut se maintenir.

Il est incontestable que l'action fortement désinfectante du suc gastrique joue un certain rôle, puisque l'acide chlorhydrique arrête déjà le développement des ferments lactiques pour un titre d'acidité bien plus bas que le titre nocif de l'acide lactique; mais une bien plus petite quantité d'alcali suffit pour le neutraliser, ce qui n'est pas indifférent pour *coli*, qui peut produire cet alcali.

Pour autant que l'hypothèse de METCHNIKOFF et COMBE, suivant laquelle le yoghurt, ou d'autres préparations de lait aigri, empêchent l'autoïntoxication venant du canal intestinal, est exacte, il semble donc établi que l'on doit songer plutôt à l'influence de la diète lactée et de

[1]) Chez les divers enfants ce ne sont pas toujours les mêmes variétés; ce sont parfois des formes ne donnant pas de fermentation et ressemblant en apparence à *Lactobacillus*, pour lequel j'ai réellement pris autrefois de pareilles bactéries.

l'acide libre absorbé avec le lait qu'à une flore bactérienne spécifique du canal intestinal. Mais ces deux auteurs n'ont pas examiné jusqu'à quel point la diminution d'indol et de phénol (c'est la quantité de ces produits que l'on considère comme mesure de l'autoïntoxication), qui paraît être démontrée, diffère, dans le cas d'une alimentation par des préparations de lait aigri au lieu de viande, de ce qu'elle est quand on ne fait pas usage de lait aigri; c'est pourtant là, à mon avis, le véritable point intéressant.

Admettant que les préparations aigries méritent réellement la préférence, je crois qu'il doit être possible, surtout en Hollande, d'arriver au but d'une façon tout aussi simple en faisant usage de bon lait de beurre qu'en recourant à divers ferments exotiques, dont la description fait l'impression que ceux qui les préparent ne connaissent pas assez les phénomènes généraux de la fermentation lactique dans le lait.

Ainsi donc, bien que je ne voie pas de différence essentielle entre l'emploi de lait de beurre et de yoghurt, il est établi que cette dernière préparation peut s'obtenir bien vite et d'une façon très simple. Mais il ne faut pas oublier que le yoghurt peut s'acidifier aisément jusqu'à un titre nocif, ce qui n'a pas lieu, ou du moins a lieu beaucoup plus difficilement pour le lait de beurre.

Résumant tout ce qui précède, j'arrive à la conclusion suivante.

Les microbes du lait se rangent et trois flores, que l'on peut appeler *cryo-* (5—20°), *méso-* (20—35°) et *thermoflore* (35—45°).

Les microbes les plus caractéristiques de la cryoflore aérobie sont les différentes variétés du *Bacillus aromaticus*.

On peut distinguer dans le lait non aéré trois formes de fermentation lactique, déterminées par la température, savoir: à très basse température la fermentation mucilagineuse; à température moyenne, la fermentation ordinaire, produite par *Lactococcus*; et à une température relativement élevée la fermentation occasionnée par *Lactobacillus*.

La culture sélective des microbes de la fermentation lactique mucilagineuse réussit en cultivant de la levure de boulanger à l'abri de l'air, entre 15° et 18°, dans de l'extrait de malt, et transportant dans du lait bouilli ou du petit-lait, à 25 ou 30°. Le titre d'acide obtenu par cette fermentation reste bas et ne dépasse pas 3 à 5 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3.

La culture sélective de *Lactococcus lactis* se fait en laissant s'aigrir

du lait à 20 ou 25° dans un flacon fermé, et en transportant à diverses reprises dans du lait bouilli, à la même température. Les colonies de *Lactococcus lactis* ainsi obtenues sont le plus souvent anaérobies, mais spécifiquement elles ne se distinguent pas des formes plutôt aérobies, que l'on peut obtenir par la même épreuve. Le titre d'acide reste le plus souvent voisin de 8 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3. de lait, mais il peut atteindre 10 à 12 cm^3.

La culture sélective de *Lactobacillus* réussit le mieux en cultivant du lait de beurre à l'abri de l'air, à 37 ou 40°, et transportant dans du lait bouilli à plus de 30°. Le degré d'acidité peut atteindre 18 à 23 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3. de lait.

Les ferments lactiques actifs sont très variables; on a reconnu comme facteurs de variation héréditairement stable: la culture sous pression d'oxygène trop élevée ou trop basse, et la culture à une température supérieure à l'optimum de croissance.

Les ferments lactiques ne manquent pas dans la flore intestinale, mais leur rôle n'est que secondaire.

Il n'y a aucune différence importante entre les ferments lactiques orientaux et occidentaux.

Le yoghurt et d'autres préparations analogues du lait aigri méritent l'attention des hygiénistes, mais pas plus que notre lait de beurre.

SUR LA PHAGOCYTOSE,

PAR

H. J. HAMBURGER et E. HEKMA.

---

1. Introduction et méthode d'examen.

Les recherches suivantes sont la continuation de celles qu'un d'entre nous [1]) a commencées il y a plusieurs années, et qui avaient pour but de faire connaître l'influence que des solutions de diverses concentrations exercent sur les globules rouges du sang et sur d'autres cellules. Cette étude se bornait essentiellement à déterminer les modifications chimiques et volumétriques que les cellules subissent sous l'influence d'un changement de milieu, et à trouver l'importance de ces modifications pour les diverses fonctions de l'organisme. Mais jusqu'ici l'*influence de ces agents sur la vie de la cellule elle-même* n'a pas encore été soumise à un examen systématique, bien que le projet d'une pareille étude eût déjà été élaboré et que la méthode eût fait ses preuves [2]). Une pareille étude a incontestablement son importance. D'abord, parce qu'elle donne plus de valeur aux premières recherches, chimiques et volumétriques, et ensuite, parce que les phénomènes que l'on observe quand on fait agir des solutions sans danger pour la vie sont au fond des réactions par lesquelles il doit être possible, en somme, de pénétrer plus avant dans la connaissance de la structure chimique du contenu cellulaire vivant. Les globules rouges, qui servirent à la plupart des recherches chimiques et volumétriques, ne se prêtent toutefois pas à l'étude de l'influence de ces agents, parce qu'ils ne nous offrent pas

---

[1]) Hamburger, *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 29 déc. 1883.

[2]) Hamburger, Het gedrag van witte bloedlichaampjes tegenover cyaankalium. Bijdrage tot de kennis der celpermeabiliteit. Livre jubilaire de Rosenstein, 1902.

de critérium bien certain de la vie, et qu'ils permettent encore bien moins de doser leur fonctions vitales.

Voila pourquoi nous avons songé à un autre objet d'épreuve, et nous avons choisi les phagocytes. Et d'abord on a affaire ici à de simples cellules isolées, dont on peut observer non seulement l'échange chimique avec leur milieu naturel, mais dont on peut même suivre quantitativement le cours de la vie. Ces cellules méritent d'ailleurs notre attention parce que la phagocytose joue un rôle important dans la vie. On n'a qu'à songer à son rôle dans la lutte des organismes contre les microbes, mis en lumière par M. METCHNIKOFF, qui a défendu sa manière de voir avec une sagacité et une énergie admirables, sans parler du rôle que le même savant lui attribue dans l'organisme sain. Il doit donc être de toute importance de mieux faire connaître les conditions vitales des cellules; or, tout récemment encore, M. METCHNIKOFF a constaté avec regret, dans une conférence qu'il fit devant les étudiants de l'Université d'Amsterdam [1]), que nous ne connaissons presque rien de ces conditions.

Notre méthode d'examen consistait en ceci, que nous transportions des globules blancs du sang de cheval dans divers milieux et que nous les mettions en contact avec des particules de charbon: nous déterminions quelle quantité pourcent des leucocytes absorbaient des particules charbonneuses. *Ce pourcentage donnait la mesure du degré de phagocytose et fournissait une expression de l'influence des divers agents sur cette fonction vitale.*

On part ainsi du principe que le pouvoir phagocytaire des divers phagocytes présents dans le milieu est différent; il s'ensuit qu'à mesure que l'agent a une influence plus désavantageuse, le nombre des phagocytes capables d'absorber du charbon devient de plus en plus petit.

---

[1]) Le sujet de cette conférence était: Réactions phagocytaires. Il dit: „Nous ne sommes qu'au début. Lorsqu'on connaîtra mieux *la physiologie des phagocytes* (nous soulignons) on cherchera des méthodes pour augmenter l'activité de ces éléments dans la lutte contre les microbes, et on cherchera d'autres pour préserver contre l'attaque des phagocytes les cellules nobles de notre corps. En poursuivant ce but, il faudra tenir compte de ce que les phagocytes sont non seulement les destructeurs des microbes, mais qu'ils sont capables aussi de s'incorporer des poisons solubles et de les rendre inoffensifs. Leur rôle n'en devient que plus important."

Nous avons choisi une substance indifférente et pas de bactéries, parce que le phénomène deviendrait trop compliqué dans ce dernier cas. Qu'on se rappelle le fait, établi dans ces derniers temps, que la plupart des bactéries ne peuvent être absorbées par les phagocytes qu'après avoir subi une certaine préparation [1]. Il en résulte que non seulement l'agent comme tel fera sentir son influence sur le degré de la phagocytose, mais encore le degré de cette préparation. Il vient s'y ajouter que les bactéries peuvent élaborer des poisons contrariant la phagocytose; cela constitue un nouveau facteur.

Si nous avons pris comme matière indifférente du charbon et non les grains de carmin usuels, c'est parce que l'absorption de charbon est d'une constatation plus aisée et plus certaine. C'est pour cette raison qu'antérieurement déjà, dans ses recherches sur l'influence de l'acide carbonique [2] et de l'acide cyanhydrique [3] sur la phagocytose, l'un de nous donna la préférence au charbon.

Les leucocytes que nous avons employés provenaient comme avant de sang de cheval [4]. Ils en furent isolés en défibrinant le sang en flacon fermé au moyen d'éclats de verre, puis en faisant passer la masse par un tissu de mousseline et en l'abandonnant ensuite à elle-même pendant peu de temps. Les globules rouges se déposent, tandis que le sérum, qui surnage, contient tous les leucocytes. Si on enlève donc ce liquide trouble, on obtient une suspension de leucocytes. On peut rendre cette suspension plus riche en leucocytes en la centrifugeant, enlevant ensuite une grande partie du sérum clair, et distribuant dans le sérum restant les leucocytes restés au fond.

---

[1]) Wright and Douglas, *Proc. Roy. Soc.*, 72, 357, 1903; et des mémoires subséquents, faits sous la direction de M. Wright. Voir aussi Hektoen and Rüdiger, *Journ. of Infect. diseases*, 2, 128, 1905, et d'autres mémoires faits sous la direction de M. Hektoen.

[2]) Hamburger, Virchow's *Archiv.*, 156, 329, 1899. Osmot. Druck u. Ionenlehre, 1, p. 416.

[3]) Hamburger. Het gedrag van witte bloedlichaampjes tegenover cyaankalium. Livre jubilaire de Rosenstein, 1902.

[4]) Il était difficile de se procurer régulièrement du sang de cheval à Groningue. M. K. Hoefnagel, directeur de l'abattoir d'Utrecht, eut l'obligeance de nous venir en aide d'une façon efficace, ce dont nous lui sommes très reconnaissants.

On trouvera dans un travail plus développé [1]) de plus amples détails sur la méthode, ainsi que sur la façon dont le charbon fut préparé, comment il fut mis en contact avec les leucocytes et comment nous déterminions le pourcentage des cellules contenant du charbon.

---

2. Influence d'une addition d'eau sur la phagocytose.

Nous avons examiné en premier lieu quelle influence l'addition d'eau exerce sur la phagocytose.

A cet effet nous avons mélangé des quantités égales de suspension de leucocytes avec du sérum, préalablement étendu d'eau en quantités connues. Le tableau suivant contient les résultats d'une des séries d'expériences; il n'aura pas besoin d'explications.

Tableau I.

Influence d'une diminution de concentration du sérum.

Sérum étendu de	Nombre de globules blancs examinés	Nombre de globules ayant absorbé du C.	Pourcentage des globules contenant du C.	Diminution du pouvoir phagocytaire
0 % d'eau	886	331	**37**	
20 „	754	246	32	13,5 %
50 „	732	154	21	43,2 „
100 „	636	81	$12\frac{1}{2}$	66,2 „
140 „	530	0	0	
200 „	546	0	0	

On voit par ce tableau que dans du sérum non additionné d'eau 331

[1]) Dans *Biochemische Zeitschrift.* Voir aussi Hamburger, Osmot. Druck und Ionenlehre, 1, p. 401.

des 886 leucocytes, soit 37 % avaient absorbé du charbon [1]). Il suffit d'ajouter 20 % d'eau au sérum pour abaisser de $13\frac{1}{2}$ % le pouvoir phagocytaire. Supposant qu'il y ait proportionnalité entre ce pouvoir et la quantité d'eau ajoutée, on trouve qu'en ajoutant 5 % d'eau la diminution du pouvoir phagocytaire serait $\frac{5}{20} \times 13{,}5\ \% = 3{,}4\ \%$. C'est à dire que *si le liquide sanguin subit une diminution de concentration osmotique de* 5 %, *une diminution qui peut se présenter journellement chez un individu sain* [2]), *le pouvoir phagocytaire s'abaisse d'environ* 3,4 %.

Malgré cette grande sensibilité des phagocytes pour l'augmentation de la teneur en eau, le tableau nous apprend qu'il y a cependant de nombreux phagocytes qui résistent à une dilution de leur sérum avec 100 % d'eau, une dilution qui doit produire, d'après des expériences antérieures, un gonflement des cellules de bien plus de 30 % du volume primitif [3]).

Demandons-nous maintenant si cette diminution de la phagocytose est persistante.

Pour répondre à cette question, nous avons fait revenir les globules blancs dans le sérum non dilué, après les avoir soumis à l'influence des diverses dilutions, et nous avons déterminé à nouveau leur pouvoir absorbant pour le charbon.

---

[1]) Nous ferons remarquer ici qu'à proprement parler le nombre de phagocytes pour cent est beaucoup plus petit dans le sang en circulation, et aussi dans le sang défibriné. Mais dans nos expériences nous avons eu recours à un artifice par lequel il y avait beaucoup de phagocytes parmi les leucocytes examinés. Cet artifice est basé sur ce principe que de tous les leucocytes ce sont les phagocytes qui se déposent le plus rapidement. Après cette remarque il n'y aura rien d'étonnant à ce que dans d'autres séries d'expériences le pourcentage du nombre de phagocytes du sérum normal contenant des particules charbonneuses soit différent.

[2]) Voir e. a. Koeppe, Pflüger's *Archiv.*, 62, 567, 1896. Dans une de ses expériences M. Koeppe trouve un abaissement d'au moins 10 % au-dessous de la pression osmotique moyenne.

[3]) Hamburger, *Archiv f.* (*Anat. u.*) *Physiol.*, 1898, p. 317.

Tableau II.

Phagocytes transportés dans le sérum normal après action du sérum dilué.

Sérum étendu de	Nombre de globules blancs examinés	Nombre de globules ayant absorbé du C.	Pourcentage des globules contenant du charbon dans le sérum normal
0 % d'eau	500	105	**21**
20 „	500	99	19,8
50 „	500	107	21,4
70 „	500	96	19,2
100 „	500	78	15,6
200 „	500	61	12,2

Il résulte de ce tableau que les phagocytes qui ont séjourné dans du sérum étendu de 20 % ou 50 % d'eau, dilutions qui, d'après la série d'expériences précédente, réduisent respectivement de 13,5 % et de 43,2 % le pouvoir phagocytaire, *reprennent complètement leur pouvoir primitif* quand on les transporte de nouveau dans du sérum normal.

L'addition de 100 % d'eau au sérum cause un préjudice persistant à une partie des phagocytes; ce préjudice est plus notable encore quand on ajoute 200 % d'eau. Et cependant il est bien frappant de voir que plus de 50 % des phagocytes qui avaient été placés dans du sérum avec 200 % d'eau, où aucun phagocyte n'absorbait plus de charbon, se sont rétablis quand ils sont revenus dans le sérum primitif.

La plupart des phagocytes peuvent donc supporter une quantité d'eau très considérable, sans perdre définitivement leur pouvoir phagocytaire [1]).

[1]) Il y a lieu de se demander de quoi cela dépend qu'un phagocyte puisse récupérer son pouvoir phagocytaire. Il est possible, même probable, que tout comme pour les globules rouges c'est la perte de substance cellulaire qui est décisive. On se rappellera que parmi les globules rouges il y en a toujours quelques-uns qui perdent leur contenu lorsque le sérum est mélangé de 70 % d'eau (Hamburger, *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 26 mars 1885); ce

Il est remarquable que le *maximum* de résistance est plus fort pour les phagocytes que pour les érythrocytes. Car si l'on étend du sérum de cheval de 200 % d'eau, *tous* les érythrocytes meurent, et des phagocytes pas même la moitié.

III. Influence de l'enlèvement d'eau sur la phagocytose.

Tout comme l'effet de l'addition d'eau nous avons étudié celui d'un enlèvement d'eau. Dans ce but nous avons dissous dans du sérum diverses quantités de sel marin, savoir 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 % et plus. Le tableau suivant apprend l'influence de cette addition sur la phagocytose.

---

sont les moins résistants. S'il y a 100 % d'eau, le nombre des érythrocytes détruits est plus grand. Si l'on remplace le sérum à 100 % d'eau par le sérum non dilué, les globules qui n'ont pas perdu de contenu rouge se rétablissent complètement; de sphériques qu'elles étaient devenues, elles redeviennent des disques biconvexes, et s'agglomèrent de nouveau comme des rouleaux de monnaie.

Mais ce ne sont que les cellules n'ayant pas perdu de matière colorante qui se comportent ainsi. Celles qui ont perdu de leur contenu ne peuvent pas se restaurer. Or, l'examen microscopique nous a réellement appris que parmi les phagocytes il y en a quelques-uns qui perdent leur contenu dans du sérum additionné de 70 % d'eau. On voit alors une masse granuleuse à côté des cellules. En faisant agir du sérum avec 100 % d'eau, on voit que le nombre des leucocytes qui ont perdu de leur contenu granuleux est plus grand. Il est tout naturel qu'après transport dans du sérum normal de pareilles cellules ne sont plus en état d'absorber du charbon. Il serait toutefois difficile d'établir ceci avec certitude, car il arrivera aisément que dans ce transport on dissémine le contenu granuleux adjacent, et on perd alors le critérium permettant de distinguer entre un phagocyte normal et un phagocyte qui a perdu de son contenu cellulaire. Mais, vu la grande analogie qui existe entre globules rouges et blancs, aussi bien au point de vue de la perméabilité qu'au point de vue de la pression osmotique du contenu, et même du volume relatif occupé par le contenu aqueux (Osmot. Druck u. Ionenlehre, I, 401—435), on ne risque certes pas fort de se tromper en admettant que le même liquide, qui produit l'effusion de matière colorante chez les globules rouges les moins résistants, suspend aussi irréparablement le pouvoir phagocytaire.

Tableau III.

Influence d'une augmentation de concentration du sérum.

Dissous dans le sérum	Concentration de *NaCl* dans le sérum	Pourcentage des leucocytes contenant du C.	Diminution du pouvoir phagocytaire.
0 % *NaCl*	*NaCl* 0,9 %	$\frac{208}{832} \times 100 = \mathbf{26}$ %	
0,1 "	" 1	$\frac{184}{874} \times 100 = 21,5$	17,3 %
0,2 "	" 1,1	$\frac{184}{1005} \times 100 = 18,3$	29,6
0,3 "	" 1,2	$\frac{76}{941} \times 100 = 8$	69,2
0,4 "	" 1,3	$\frac{43}{793} \times 100 = 5,4$	79,2

On voit que l'influence nuisible est très considérable, bien plus considérable que celle d'une diminution de la concentration osmotique. En effet, nous avons vu tantôt qu'une dilution du sérum par 20 % d'eau produisait un abaissement du pouvoir phagocytaire de 13,5 %; ici nous voyons qu'une augmentation de la concentration osmotique de 10 % seulement produit un abaissement du pouvoir phagocytaire de 17,3 %. Cette influence doit déjà se faire sentir entre les limites physiologiques dans lesquelles varie la pression osmotique du sérum d'un individu normal. En effet, il arrive journellement que chez un individu normal la pression osmotique du liquide sanguin est augmentée de celle de 0,1 % de sel marin, même quelques heures après le repas [1]).

Tout comme dans le cas des expériences relatives à une diminution

[1]) Koeppe, *loc. cit.*

D. Schoute. Het physisch-chemisch onderzoek van menschelijk bloed in de kliniek. Dissertation, Groningue, 1903.

Voir aussi Osmot. Druck u. Ionenlehre, I, 540 et suiv.; II, 279 et 310 et suiv.

de la pression osmotique, nous pouvons nous demander ici si cette diminution du pouvoir phagocytaire peut se restaurer par nouveau transport des globules blancs dans le sérum primitif. Le tableau IV donne la réponse à cette question.

Tableau IV.

Après l'action du sérum de concentration plus élevée, les leucocytes furent remis dans du sérum normal.

Dissous dans le sérum	Après retour dans le sérum normal le pouvoir phagocytaire est redevenu
0 % *NaCl*	$\frac{273}{700} \times 100 = \mathbf{39}\ \%$
0,2 "	$\frac{246}{646} \times 100 = 38{,}4$
0,7 "	$\frac{226}{685} \times 100 = 33$
1,2 "	$\frac{170}{567} \times 100 = 30$
1,5 "	$\frac{149}{713} \times 100 = 21$
2 "	$\frac{87}{625} \times 100 = 14$
3 "	$\frac{57}{590} \times 100 = 9$

On voit qu'après l'action du sérum auquel on avait ajouté 0,2 % de sel marin, un liquide qui abaisse de 29,6 % le pouvoir phagocytaire, le retour dans le sérum normal fait remonter ce pouvoir à sa valeur primitive. Mais l'action d'un sérum additionné de 0,7 % *NaCl* laisse une diminution permanente de la phagocytose. Cette diminution est toutefois très petite si l'on songe que dans le sérum + 0,7 % *NaCl* aucun phagocyte n'absorbe du charbon, de sorte que la phagocytose y est temporairement tout à fait paralysée.

Ces milieux concentrés n'avaient agi qu'une demi-heure sur les

phagocytes. Cette durée suffit évidemment aux petites cellules pour se mettre en équilibre avec leur nouveau milieu; on peut toutefois se demander *si le pouvoir phagocytaire serait revenu à la valeur normale si l'action avait eu une durée plus longue.* Cette question est surtout importante pour la vie normale, où une augmentation de la concentration osmotique dure parfois plus d'une demi-heure. C'est en vue de nouvelles expériences, pour répondre à cette question, et où les leucocytes subiraient une action de plus longue durée, que je ne dissolvai que 0,1 à 0,2 % $NaCl$ dans le sérum; il n'y a pas dans le corps de concentrations osmotiques plus élevées. Ce sérum de concentration osmotique relativement élevé, nous l'avons fait agir pendant 2, 24 et 48 heures, après quoi nous avons ramené les leucocytes dans le sérum normal. Il est vrai que nous avons constaté que le pouvoir phagocytaire avait diminué après 24 et 48 heures, mais nous avions constaté la *même* diminution chez des phagocytes qui avaient séjourné respectivement pendant 24 et 48 heures dans le sérum *normal.* Un séjour plus long dans un sérum dont la concentration était augmentée n'avait donc pas eu une influence nuisible *permanente* sur le pouvoir phagocytaire.

On peut donc conclure qu'une augmentation de la concentration osmotique du liquide sanguin d'un individu vivant, tout comme une diminution d'ailleurs, exerce une influence nuisible sur le pouvoir phagocytaire, mais que cette influence peut être restaurée; car si la pression osmotique redevient normale les phagocytes reprennent complètement leur pouvoir phagocytaire.

Si l'on peut déduire de ce que les phagocytes nous ont montré ici ce que feront aussi d'autres cellules à parois à peu près semiperméables, on pourra tirer des expériences II et III cette conclusion, *que la fonction vitale des cellules est considérablement influencée par de petites fluctuations dans la concentration osmotique du milieu, et par conséquent aussi de celle des cellules elles-mêmes.*

IV. Influence de solutions salines simples.

1. *Solutions de chlorure de sodium.*

On peut se demander maintenant à quoi il faut attribuer la diminution de la fonction vitale observée, à la modification de la quantité

d'eau en elle-même ou à la variation de la concentration d'une ou plusieurs substances dissoutes.

Pour examiner systématiquement cette question, nous aurions pu ramener, dans le sérum dilué, divers éléments constitutifs à tour de rôle à leur concentration primitive, et voir jusqu'à quel point la phagocytose se trouve par là améliorée. Mais, comme nous avions constaté entretemps que dans une solution pure de *NaCl* de 0,9 % les phagocytes absorbent le charbon à peu près tout aussi bien que dans le sérum normal, cela nous fit abandonner cette méthode d'expérimentation [1]).

En cet état de choses, pour connaître l'influence d'une modification de la concentration osmotique par l'eau comme telle, il était tout indiqué d'observer la phagocytose dans des solutions de *NaCl* diversement concentrées.

Le tableau V suivant donne un aperçu de l'influence de solutions étendues de *NaCl* sur la phagocytose.

---

[1]) Disons en passant qu'après tout ce que M. Loeb et d'autres auteurs (J. Loeb, *Amer. Journ. of Physiol.*, 3, 327 et 383, 1900; 5, 362, 1901; Pflüger's *Archiv*, 80, 229, 1900 Lingle, *Amer. Journ. of Physiol.*, 4, 265, 1900. Miss Moore, *ibid.*, 4, 386 etc., 1900) ont communiqué au sujet de l'action toxique d'une solution de sel marin pur sur la vie de jeunes larves aquatiques et sur les phénomènes vitaux des animaux supérieurs, tels que le fonctionnement du cœur et le mouvement intestinal, nous étions assez étonnés tout d'abord de constater qu'une solution de *NaCl* est presque tout à fait inoffensive pour les phagocytes. Cependant cette contradiction peut s'expliquer. Lorsqu'une cellule est entourée d'une simple solution isotonique de sel, deux choses peuvent se présenter. Ou bien il s'opère un échange d'ions: dans ce cas la constitution chimique de la cellule se modifie et la cellule est troublée dans certaines de ses fonctions vitales. Il en est ainsi pour les larves de fundulus, pour le muscle cardiaque et le muscle de l'intestin. Il faut alors une addition d'ions déterminés pour ramener à son état normal la structure chimique de la cellule. Mais, si la cellule n'est pas perméable pour les ions ou l'est peu, une solution isotonique pure de sel marin ne produira presqu'aucune modification dans la structure chimique de la cellule. Tel est le cas pour les globules blancs, dont on a pu nettement constater antérieurement (Hamburger, *Zeitschr. f. Biol.*, 35, 252 et 280, 1897; *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 11 avril 1897; *Arch. f.* (*Anat. u.*) *Physiol.*, 1898, pp. 31 et 317; Virchow's *Archiv*, 156, 329, 1899. Hamburger et van der Schroeff, *Arch. f.* (*Anat. u.*) *Physiol.*, 1902, p. 251) la faible perméabilité pour les ions salins.

D'après cela il n'est guère étonnant que, contrairement à ce qu'on observe pour les œufs et les muscles, une solution pure de *NaCl* laisse presque complètement intact le pouvoir phagocytaire.

Tableau V.

Influence de solutions hypoisotoniques de *NaCl.*

Solutions *NaCl*	Pourcentage des leucocytes contenant du charbon.
NaCl 0,9 %	$\frac{235}{756} \times 100 =$ **31** %
„ 0,75 = *NaCl* 0,9% + 20% eau	$\frac{208}{741} \times 100 = 28$
„ 0,6 = „ 0,9 + 50 „	$\frac{221}{1012} \times 100 = 21{,}8$
„ 0,45 = „ 0,9 + 100 „	$\frac{83}{745} \times 100 = 11{,}1$

On voit par ce tableau combien est grande l'influence d'une dilution de la solution de *NaCl.*

Tableau VI.

Influence de solutions hyperisotoniques de *NaCl.*

Solution *NaCl*	Pourcentage des leucocytes contenant du charbon.	Diminution du pouvoir phagocytaire
NaCl 0,9 %	$\frac{250}{722} \times 100 =$ **34,6**%	
„ 0,95	$\frac{293}{875} \times 100 = 33{,}5$	3%
„ 1	$\frac{95}{802} \times 100 = 11{,}84$	60,6
„ 1,1	$\frac{105}{981} \times 100 = 10{,}8$	69
„ 1,2	$\frac{7}{990} \times 100 = 0{,}7$	98
„ 1,3	$\frac{0}{200} \times 100 = 0$	
„ 1,4	$\frac{0}{150} \times 100 = 0$	
„ 1,5	$\frac{0}{150} \times 100 = 0$	

On constate donc ici encore une fois la rapidité surprenante avec laquelle la phagocytose diminue dans du sérum dont la concentration s'élève (tableau III).

Il suffit que la concentration de *NaCl* s'élève de 0,9 à 1 % pour que le pouvoir phagocytaire diminue de 60,6 %. On se rend compte d'ailleurs de cette rapide diminution quand on voit combien les phagocytes qui sont dans une solution à 1 % *NaCl* contiennent moins de charbon que ceux qui sont dans une solution à 0,9 %.

Mais, si l'on compare les tableaux VI et VII, on remarque qu'en partant dans les expériences d'une solution à 0,9 % de *NaCl*, l'addition de sel marin produit une diminution plus forte du *pouvoir phagocytaire* que si l'on part de sérum et qu'on enrichisse ce dernier de la même quantité de sel. Il s'ensuit qu'en dehors de la pression osmotique, qui certainement est responsable pour la plus grande partie de la diminution du pouvoir phagocytaire, il y a cependant un autre facteur encore qui entre en jeu.

Et ce facteur ne peut être autre que celui-ci, que la solution pure de NaCl modifie, bien que peu, la composition chimique des phagocytes. D'ailleurs, l'un de nous a déjà montré, en collaboration avec M. le Dr. VAN DER SCHROEFF [1]), que les leucocytes, tout comme les globules rouges d'ailleurs, sont perméables au moins pour les anions. Sous l'influence des solutions pures de sel marin, les cellules devront donc perdre de leur force vitale et leur pouvoir phagocytaire devra diminuer, ou plutôt diminuer *plus* que dans un sérum isosmotique, parce que leur composition chimique ne reste pas intacte.

Nous avons soumis cette idée au contrôle de l'expérience et voici comment nous avons raisonné. Si réellement les phagocytes subissent, par échange d'ions, une modification chimique dans une solution hyperisotonique de *NaCl*, il faut que la diminution du pouvoir phagocytaire, qui en résulte, puisse être rétablie complètement par transport dans du sérum normal, mais pas entièrement par transport dans une solution de *NaCl* à 0,9 %. Le tableau suivant prouve qu'il en est réellement ainsi.

[1]) HAMBURGER et VAN DER SCHROEFF, *loc. cit.*

Tableau VII.

Influence de solutions de *NaCl* sur la composition chimique des phagocytes.

Les globules blancs se trouvaient pendant $2\frac{1}{2}$ heures dans les solutions suivantes	Pouvoir phagocytaire après transport dans	
	du sérum normal	une solution *NaCl* à 0,9 %
NaCl 0,9 %	$\frac{319}{942} \times 100 = \mathbf{33{,}9}\%$	$\frac{284}{811} \times 100 = 35\ \%$
„ 1	$\frac{258}{775} \times 100 = 33{,}3$	$\frac{251}{760} \times 100 = 33$
„ 1,1	$\frac{233}{790} \times 100 = 29{,}5$	$\frac{209}{735} \times 100 = 28{,}6$
„ 1,2	$\frac{202}{722} \times 100 = 28$	$\frac{175}{677} \times 100 = 26$

On voit clairement, par ce tableau, que les phagocytes qui ont été exposés pendant $2\frac{1}{2}$ heures à l'influence de solutions de NaCl reprennent un pouvoir phagocytaire plus grand par transport dans du sérum que par transport dans une solution de NaCl à 0,9 %.

Toutefois, le lecteur attentif sera frappé de voir qu'il n'en est ainsi que pour les phagocytes qui avaient séjourné dans des solutions de *NaCl* à 1 %, 1,1 % et 1,2 %, et non pour ceux qui avaient été exposés pendant le même temps à une solution à 0,9 % de *NaCl.* Pour ces derniers le chlorure de sodium à 0,9 % et le sérum ont précisément l'effet opposé. Mais cela n'est qu'apparent, parce que dans le sérum il arrive souvent que les phagocytes s'agglutinent légèrement, ce qui fait qu'ils ne présentent pas une aussi grande surface pour l'absorption du charbon que dans la solution de *NaCl,* où ils restent mieux isolés. Cela fait que, si l'influence désavantageuse des ions de la solution pure de *NaCl* est relativement faible, comme il n'est guère étonnant pour une solution *isotonique*, cette influence peut aisément être surpassée par celle que le sérum exerce sur la liberté des cellules.

Mais si l'effet nuisible des ions *Cl* augmente, par l'emploi de solutions *hyperisotoniques*, il peut l'emporter sur l'effet avantageux

résultant d'un isolement moins grand des cellules, et l'on obtient le résultat exprimé dans le tableau.

On se demandera toutefois pourquoi l'influence nuisible sur les phagocytes ne se constate pas précisément quand on emploie une solution *isotonique* de *NaCl*, mais se constate bien pour des solutions hyper-isotoniques, et cela d'autant plus, que la concentration des solutions salines devient plus élevée. Cette question est parfaitement justifiée, puisqu'il ne s'agit que d'une faible augmentation d'un nombre déjà grand d'ions de chlore ou de sodium. Cela nous fait songer tout naturellement à ce que M. HEDIN [1]) a trouvé pour les globules rouges. Des recherches étendues de ce savant ont montré que dans des solutions salines isosmotiques *isotoniques* les globules sanguins ont le même volume; mais dans des solutions isosmotiques *anisotoniques* les volumes ne sont plus égaux. M. HEDIN n'a pas donné l'explication de ce fait intéressant; mais il nous apprend que des solutions salines simples, si elles sont anisotoniques, agissent sur les cellules d'une autre façon encore que par leur pression osmotique. Nous nous proposons d'examiner ce point de plus près. Il est probable qu'une modification dans l'état de dissociation du contenu cellulaire change les conditions pour l'échange des ions.

2. *Solutions de chlorure de potassium.*

En parlant de l'influence du chlorure de sodium, nous avons attribué cette influence aux ions de chlore. Nous nous basions pour cela sur des expériences comparatives, faites avec du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, et dont nous allons donner quelques détails.

Nous avons constaté que des solutions isosmotiques de *NaCl* et *KCl* ont à peu près la même influence sur la phagocytose.

---

[1]) HEDIN, *Skandinavisches Archiv f. Physiol.*, 1895, p. 377.

Tableau VIII.

Comparaison de quantités isosmotiques de *NaCl* et *KCl*.

		Nombre de leucocytes contenant du charbon
Sérum		$\frac{253}{722} \times 100 = \mathbf{35}\ \%$
NaCl 0,9 %		$\frac{200}{836} \times 100 = 36$
KCl 1,15 % (isot. avec *NaCl* 0,9 %)		$\frac{258}{277} \times 100 = 34$
Sérum + 0,1 % *NaCt*		$\frac{183}{672} \times 100 = 27$
„ + 0,127 „ *KCl*		$\frac{181}{715} \times 100 = 25$
„ + 0,3 „ *NaCl*		$\frac{45}{630} \times 100 = 7$
„ + 0,38 „ *KCl*		$\frac{54}{683} \times 100 = 8$
„ + 0,3 „ *NaCl*	puis transport dans du sérum normal.	$\frac{184}{600} \times 100 = 30$
„ + 0,38 „ *KCl*		$\frac{185}{621} \times 100 = 30$

Deux autres épreuves parallèles donnèrent, dans *NaCl* à 0,9 %:

$\frac{198}{863} \times 100 = 23$ % de leucocytes à charbon.

et $\frac{146}{677} \times 100 = 21{,}5$ „ „ „

et dans *KCl* à 1,15 %:

$\frac{128}{615} \times 100 = 21$ „ „ „

et $\frac{165}{732} \times 100 = 22{,}5$ „ „ „

de sorte qu'il n'y a pas de différence à constater entre les influences de KCl et NaCl.

3. *Influence du chlorure de calcium.*

La grande importance que l'on doit attribuer, d'après des recherches de ces derniers temps, à la présence d'ions *Ca* dans les liquides des tissus [1]), rendait désirable qu'on fît à ce sujet des expériences avec les phagocytes.

A cet effet nous avons dissous dans du sérum de cheval des quantités variables de $CaCl^2$ et nous avons mélangé la suspension de leucocytes ainsi obtenue avec du charbon.

Tableau IX.
Influence du chlorure de calcium.

Sérum $+ CaCl^2 . 6\,aq.$	Nombre de leucocytes contenant du charbon	Augmentation du pouvoir phagocytaire
0 %	$\frac{132}{612} \times 100 =$ **21,2%**	
0,01	$\frac{225}{861} \times 100 = 26$	22,6 %
0,1	$\frac{180}{652} \times 100 = 27,6$	30,2
0,5	$\frac{162}{598} \times 100 = 27$	27,3
1	$\frac{0}{724} \times 100 = 0$	

L'addition de 0,01 % *de* $CaCl^2 . 6\,aq.$ *au sérum produit déjà une augmentation du pouvoir phagocytaire de* 22,6 %; l'addition de 0,1 % $CaCl^2 . 6\,aq.$ rend cette augmentation un peu plus grande encore, mais celle-ci diminue de nouveau à partir de 0,5 % $CaCl^2 . 6\,aq.$

C'est à la première augmentation, produite par l'addition de 0,01% $CaCl^2$, que l'on doit attacher le plus d'importance; c'est elle en effet

[1]) Voir surtout les recherches de M. Loeb, *University of California Publications*, et celles de MM. Langendorff et Hueck, Pflüger's *Archiv*, 96 473, 1903. Pour la bibliographie générale jusqu'à 1904, voir Osmotischer Druck u. Ionenlehre, III, 107 etc.

qui exprime le mieux l'influence du chlorure de calcium. Là où on a ajouté 0,1 %, 0,5 % et 1 % $CaCl^2$, l'influence de la pression osmotique s'oppose, comme nous avons vu ci-dessus à diverses reprises, à l'augmentation de la phagocytose.

Nous avons affaire ici à un phénomène qui correspond tout à fait à celui que M. LANGENDORFF a observé, notamment que des traces de calcium, injectées dans les voies sanguines, renforcent les battements du cœur. Nous devons songer ici à l'influence de l'ion *Ca* sur la substance contractile, et l'on peut s'attendre à trouver que la substance musculaire et aussi les phagocytes sont perméables pour ce cathion.

4. *Influence du citrate de sodium.*

Eu égard à l'usage fréquent que depuis les recherches de MM. WRIGHT et DOUGLAS [1]) les bactériologistes font du citrate de sodium pour empêcher la congulation du sang, il paraissait intéressant d'étudier aussi l'effet de cette substance sur la phagocytose. Le tableau X suivant donne un aperçu des expériences qui s'y rapportent.

Nous avons employé les solutions usuelles de 1 % à 2 % de citrate de sodium dans une solution de *NaCl* à 0,9 %.

Tableau X.

Influence du citrate de sodium.

	Nombre de leucocytes contenant du charbon
(*a*) 1 cm³. de suspension de leucocytes + 2 cm³. d'une solut. d. citr. d. sod. à 1% dans 0,9% *NaCl*	0
(*b*) 1 cm³. de suspension de leucocytes + 2 cm³. d'une solut. d. citr. d. sod. à 2% dans 0,7% *NaCl*	0
(*c*) leucocytes de (*a*) transportés dans 0,9% *NaCl*	$\frac{260}{686} \times 100 = 38\,\%$
(*d*) leucocytes de (*b*) transportés dans 0,9% *NaCl*	$\frac{255}{731} \times 100 = 35$
(*e*) 1 cm³. de suspension de leucocytes + 2 cm³. d'une solution *NaCl* à 0,9% (contrôle)	$\frac{369}{725} \times 100 = \mathbf{50}$

[1]) WRIGHT et DOUGLAS, *Proceed. of the Roy. Soc.*, 72, 357, 1903; 73, 128, 1904.

On voit donc 1°. que la présence de 1 à 2 % de citrate de sodium dans une solution de 0,9 % *NaCl* supprime complètement la phagocytose;

2°. que le pouvoir phagocytaire reparaît en partie lorsque les cellules sont transportées dans une solution à 0,9 % *NaCl*. *Mais l'abaissement rémanent du pouvoir phagocytaire est de* 28 % *environ.*

5. *Influence du fluorure de sodium.*

On se sert beaucoup aussi du fluorure de sodium pour prévenir la coagulation du sang. Il semblait donc intéressant d'examiner aussi l'influence de cette substance sur la phagocytose.

Tableau XI.

Influence de fluorure de sodium.

	Nombre de leucocytes contenant du charbon	
	avant le transport dans 0,9% *NaCl*	après transport dans 0,9% *NaCl*
2 cm³. de susp. de leucocytes + 2 cm.³ 0,65% *NaFl* (isot. avec 0,9 *NaCl*)	0%	$\frac{91}{677} \times 100 = 14\%$
+ 2 cm³. 1 *NaFl*	0	$\frac{30}{511} \times 100 = 5$
+ 2 cm³. 2 *NaFl*	0	0
+ 2 cm³. 0,9 *NaCl*		$\frac{369}{725} \times 100 = \mathbf{50}$

On conclut de ce tableau que l'action de solutions de fluorure de sodium à 0,65 % (isotonique avec 0,9 % *NaCl*), 1 % et 2 % paralyse absolument le pouvoir phagocytaire, et même après transport dans une solution à 0,9 % *NaCl* on constate qu'il est complètement détruit, ou à peu près. *NaFl est donc un violent poison protoplasmique pour les phagocytes.*

V. Influence d'acides et d'alcalis.

1. *Influence d'acides.*

Vu la grande importance de la réaction alcaline du liquide sanguin, tant pour l'intensité des oxydations dans le corps que pour les maladies infectieuses, il était désirable de connaître l'influence d'une augmentation ou d'une diminution de la teneur en alcalis sur le pouvoir phagocytaire.

Le tableau suivant donne un aperçu d'une des expériences.

Tableau XII.

Diminution de l'alcalinité du sérum.

1 cm³. H^2SO^4 $^1/_2$ *n.* +	Teneur en acide ajouté	Nombre de globules contenant du charbon
9 cm³. sérum	$^1/_{20}$ norm.	0
14 „	$^1/_{30}$ „	$\frac{13}{308} \times 100 = 4,3\%$
19 „	$^1/_{40}$ „	$\frac{35}{398} \times 100 = 9$
49 „	$^1/_{100}$ „	$\frac{165}{724} \times 100 = 21,4$
299 „	$^1/_{600}$ „	$\frac{255}{612} \times 100 = 41,7$
499 „	$^1/_{1000}$ „	$\frac{256}{530} \times 100 = 43,5$
sérum normal		$\frac{227}{530} \times 100 = \mathbf{43}$

On voit qu'une teneur de $^1/_{600}$ d'ac. norm. diminue déjà la phagocytose. Or, le titrage apprend que 100 cm³. de sérum de cheval correspondent en moyenne à 75,5 cm³. d'acide $^1/_{25}$ norm. [1]), d'où résulte que

[1]) Hamburger, *Verh. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 2e Sectie, Dl. VI, N°. 1, 1897.

le sérum représente une liquide d'une alcalinité de $^1/_{30}$ norm. En ajoutant $^1/_{600}$ d'ac. norm. on diminue donc l'alcalinité de 5 %.

Ainsi donc une diminution de 5 % *dans le degré d'alcalinité du sérum est déjà désavantageuse pour la phagocytose.*

Ce résultat est parfaitement d'accord avec l'inconvénient qu'éprouve un individu à absorber beaucoup d'acide par la bouche.

Il y a tout lieu d'admettre que l'action toxique de l'acide provient d'une diminution des processus d'oxydation. Cela est d'accord avec ce que M. J. Loeb observa au sujet de l'influence de traces de *NaOH* (ions *OH*) sur la fécondation artificielle des oeufs d'oursin. Cet auteur a montré clairement qu'on doit attribuer cette influence à une accélération des réactions chimiques [1]).

Tableau XIII.

Augmentation de l'alcalinité du sérum.

1 cm³. *NaOH* $^1/_2$ n. +	Teneur en alcali ajouté	Nombre de globules contenant du charbon
29 cm³. sérum	$^1/_{60}$	$\frac{25}{622} \times 100 = 4$
37 „	$^1/_{76}$	$\frac{57}{840} \times 100 = 6{,}8$
49 „	$^1/_{100}$	$\frac{114}{707} \times 100 = 16$
99 „	$^1/_{200}$	$\frac{179}{716} \times 100 = 25$
193 „	$^1/_{400}$	$\frac{143}{531} \times 100 = 27$
399 „	$^1/_{800}$	$\frac{149}{580} \times 100 = 25{,}7$
sérum normal		$\frac{177}{661} \times 100 = \mathbf{26{,}5}$

[1]) J. Loeb, Pflüger's *Archiv*, 118, 181, 1907.

Il résulte de ce tableau qu'on peut augmenter entre de larges limites la teneur du sérum en ions *OH*, sans que le pouvoir phagocytaire soit notablement modifié. Il reste sensiblement constant, jusqu'à ce que la teneur ait augmenté d'environ $^1/_{200}$ norm., c. à d. de 15 % de la teneur primitive en alcali. Si l'on ajoute plus d'alcali, le pouvoir phagocytaire commence à diminuer.

On constate que les phagocytes sont beaucoup plus sensibles encore pour l'acide et l'alcali si l'on ajoute ces substances non pas à du sérum, mais à une solution à 0,9 % de *NaCl.*

Nous avons fait encore toute une série d'expériences avec des substances dont l'influence sur le pouvoir phagocytaire pouvait présenter quelque intérêt, p. ex. l'*urée,* la *quinine,* l'*argent colloïdal,* le *sérum hétérogène;* mais nous reviendrons là-dessus à une autre occasion.

Résumé.

Les recherches ci-dessus ont conduit en principe aux résultats suivants.

1. On peut déterminer l'influence de divers milieux sur le pouvoir phagocytaire des globules blancs, d'une façon qui mérite toute confiance et qui permet donc d'effectuer des comparaisons, en comptant le nombre pour cent de cellules qui absorbent des particules de charbon à la température du corps.

2. *L'addition d'eau au milieu naturel des phagocytes, c. à d. au sérum propre de l'organisme, a une influence très désavantageuse sur le pouvoir phagocytaire.*

Une diminution de la concentration osmotique, telle qu'elle peut se présenter journellement chez un individu normal, produit déjà une réduction notable du pouvoir phagocytaire.

C'est ainsi que dans une de nos séries d'expériences nous avons observé que, tandis que dans le sérum normal 37 % des leucocytes avaient absorbé du charbon, dans du sérum étendu de 20 % d'eau le nombre de cellules contenant du charbon était de 32 %. Cela correspond à une diminution de la phagocytose de $\frac{37-32}{32} \times 100 =$ **13,5** %.

Par l'addition de 50 % d'eau au sérum le pourcentage des leucocytes ayant absorbé du charbon descendait à 21 %, de sorte qu'ici la diminution de la phagocytose était de $\frac{37-25}{37} \times 100 = \mathbf{43}$ %.

L'addition de 140 et 200 % d'eau faisait tomber à 0 le nombre de leucocytes contenant du charbon, en d'autres termes le pouvoir phagocytaire était aboli, mais seulement d'une façon *passagère; car*

3. *En ramenant dans leur propre sérum les cellules qui avaient subi l'influence pernicieuse de l'addition d'eau, on rétablissait complètement ou en partie le pouvoir phagocytaire.*

Le rétablissement était complet lorsque le sérum avait été étendu de 20 % ou 50 % d'eau; il était partiel lorsque la quantité d'eau ajoutée avait atteint 70 à 100 %. Même lorsque la dilution avait atteint 200 %, en quel cas la phagocytose était complètement suspendue, nous observions encore un rétablissement du pouvoir phagocytaire de plus de la moitié de la valeur primitive.

4. *Les phénomènes observés ici pour les phagocytes sont d'accord avec ceux qui ont été observés antérieurement chez les globules rouges.*

1°. Tout comme les globules rouges, les phagocytes peuvent supporter une grande quantité d'eau sans qu'un seul soit détruit;

2°. Les changements produits dans les phagocytes par l'addition d'eau, s'ils n'ont pas eu pour conséquence la destruction des phagocytes, peuvent être restaurés par transport dans le sérum normal, du moins à en juger d'après le pouvoir phagocytaire.

5. *L'augmentation de la concentration osmotique du sérum, tout comme la diminution* (voir sous 2) *a une influence très désavantageuse sur la phagocytose. On constate même que l'augmentation de la concentration osmotique est beaucoup plus désavantageuse encore qu'une diminution du même degré.* L'addition de 0,1 % $NaCl$ au sérum occasionnait déjà une diminution de 17,3 % du pouvoir phagocytaire.

En ajoutant 0,4 % $NaCl$ on constatait une diminution de 79,2 %. L'addition de 0,5 % $NaCl$ réduisait à 0 le pouvoir phagocytaire; mais ces changements n'étaient que temporaires, car

6. *En ramenant dans leur milieu primitif les cellules qui avaient été influencées par l'addition de NaCl au sérum, on restaurait complètement ou partiellement leur pouvoir phagocytaire;* complètement si la quantité

de sel ajoutée était seulement de 0,1 à 0,2 °/₀, partiellement quand on en avait ajouté davantage.

7. Si donc d'après les n°s. 2 et 5 le pouvoir phagocytaire est sensible, notamment dans le mauvais sens, à une modification de la concentration osmotique normale du liquide sanguin, dès que ce liquide a repris sa concentration osmotique normale, grâce surtout à l'activité des reins, le pouvoir phagocytaire a repris son intensité primitive. D'après nos expériences, ce rétablissement est encore possible après une action du sérum anisotonique d'une durée de 24 heures et plus.

8. *Dans des solutions de NaCl à* 0,9 °/$_0$ *le pouvoir phagocytaire est presque tout aussi grand que dans le sérum.* Sous l'influence de solutions de sel marin plus faibles ou plus fortes, ce pouvoir diminue considérablement, plus même que dans le sérum rendu isosmotique avec ces solutions.

9. *Ce fait conduit à la conclusion, que l'abaissement du pouvoir phagocytaire, produit par l'anisotonie du sérum, doit provenir principalement du changement dans la teneur en eau des cellules.*

10. *A côté du changement dans la teneur en eau, il y a un autre facteur encore qui doit être rendu responsable de la diminution du pouvoir phagocytaire, notamment la modification chimique qui résulte de l'échange de matières entre la cellule et le milieu ambiant; il va de soi que cet échange est plus intense lorsque les cellules sont entourées d'une simple solution de NaCl que lorsqu'elles nagent dans un sérum rendu isosmotique avec cette solution.* De là que les phagocytes qui ont séjourné dans des solutions hyperisotoniques de *NaCl* présentent après retour dans le sérum un pouvoir phagocytaire un peu plus grand que quand on les ramène dans *NaCl* à 0,9 °/$_0$ (voir tabl. VII). Dans ce dernier cas ils n'ont pas comme dans le premier l'occasion de reprendre les ions qu'ils ont cédé aux solutions anisotoniques de *NaCl.*

11. *Il est probable que les ions Ca et OH sont de ce nombre.*

Pour ce qui est de *Ca,* nous avons constaté qu'il suffit d'ajouter **0,01** °/$_0$ **$CaCl^2$. 6 aq.**, c. à d. environ **0,005** °/$_0$ **$CaCl^2$**, pour voir le pouvoir phagocytaire augmenter d'environ **22,6** °/$_0$. Il faut donc bien que des ions *Ca* aient pénétré dans les phagocytes. Et inversement les phagocytes perdent certainement des ions *Ca* lorsque la teneur en *Ca* du

milieu ambiant s'abaisse au-dessous de celle à laquelle les phagocytes sont habitués.

Il faut que cette perte d'ions *Ca* entraîne une diminution du pouvoir phagocytaire.

On observe quelque chose d'analogue pour les ions *OH*. En effet, nos expériences ont fourni la preuve qu'une diminution de la quantité de ces ions abaisse le pouvoir phagocytaire. *Si l'on diminue de* 5 °/₀ *la teneur du sérum en alcali,* ce qui doit occasionner une diminution de la teneur en alcali des phagocytes, *on constate nettement qu'il se produit un abaissement du pouvoir phagocytaire.*

12. M. Loeb et d'autres observateurs ont trouvé que l'on doit considérer une solution pure de *NaCl* comme un poison pour les larves des animaux marins inférieurs, pour le muscle cardiaque et pour les muscles de l'intestin. *Il n'en est pas de même pour les phagocytes.* Cela résulte du fait, que dans une solution *NaCl* isotonique avec le sérum la phagocytose est presque tout aussi intense que dans le sérum même.

La contradiction s'explique d'une façon toute naturelle ainsi, que l'échange de matières constitutives entre les leucocytes et la solution *NaCl,* surtout si cette dernière est isotonique avec le sérum (voir p. 392), est faible, tandis que pour les autres cellules (cils vibratiles, cellules musculaires) les conditions d'échange sont plus larges, ce qui fait que leur structure chimique se modifie dans une plus forte mesure; et c'est de là que résulte le trouble fonctionnel.

13. D'après ce qui précède on ne peut pas, dans l'étude de la façon dont les phagocytes se comportent vis à vis des bactéries, négliger le degré de la concentration osmotique ou de l'alcalinité du milieu. C'est pourtant ce que l'on a fait dans diverses expériences, qui devraient donc être refaites.

Groningue, juin 1907.

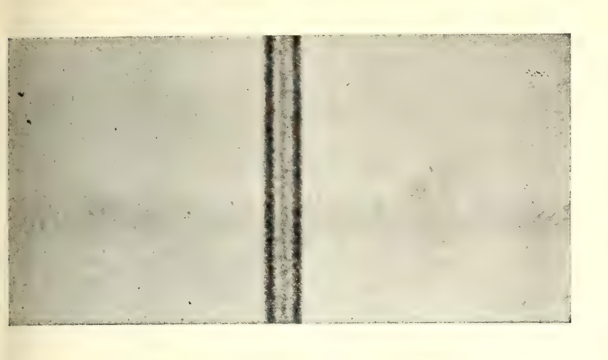


Fig. 1.

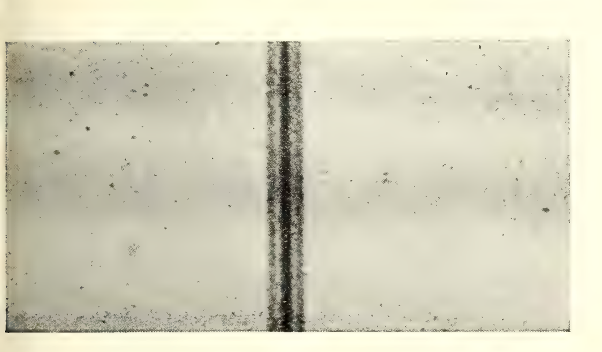


Fig. 2.

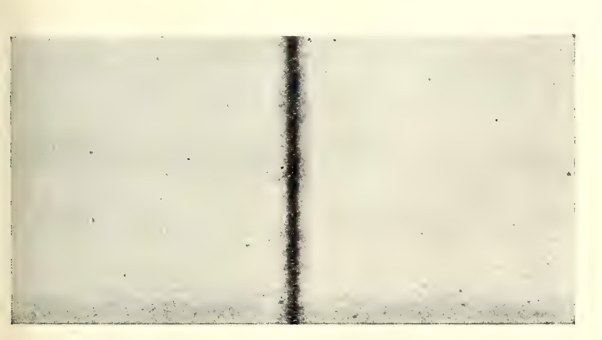
P. ZEEMAN. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.



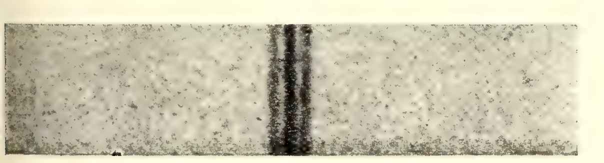
1. Image directement observée. Pas de plaque de quartz devant la fente.



2. Devant la fente une plaque de quartz qui tourne le plan de polarisation de 45°.
Intensités comme dans la source.

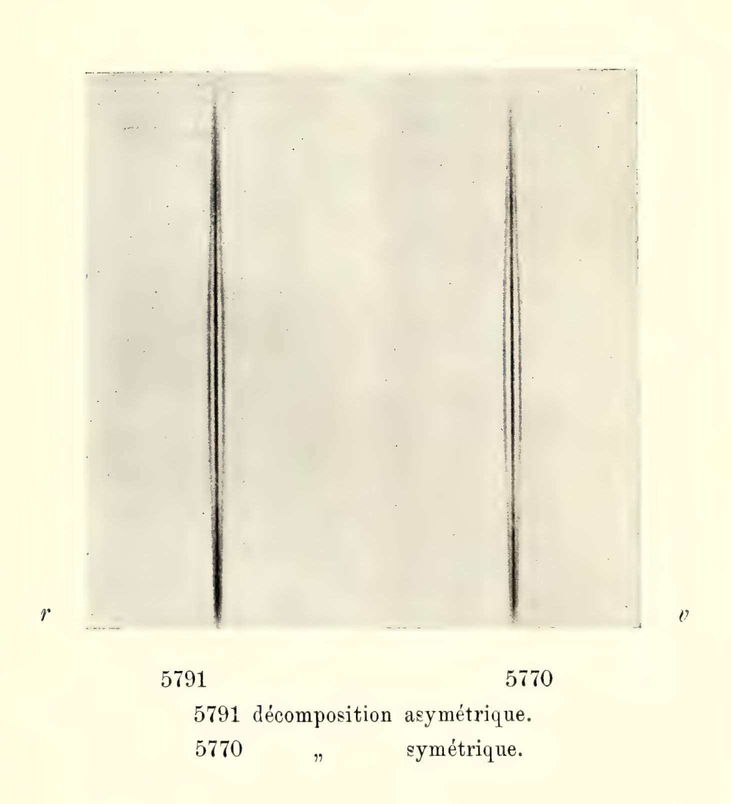


3. Devant la fente une plaque de quartz qui tourne le plan de polarisation de 90°.



4. Pas de plaque de quartz. Le réseau a été tourné de 180° dans son propre plan, à partir de la position des figures précédentes.

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.



5791 décomposition asymétrique.
5770 „ symétrique.

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.

Fig. 1.

r 5791 v

Agrandissement de la portion centrale.

Fig. 2.

r 5791 v

Agrandissement de la pointe.

Fig. 3.

r 5770 v

Agrandissement de la portion centrale.

Fig. 4.

r 5770 v

Agrandissement de la pointe.

ZEEMAN. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.

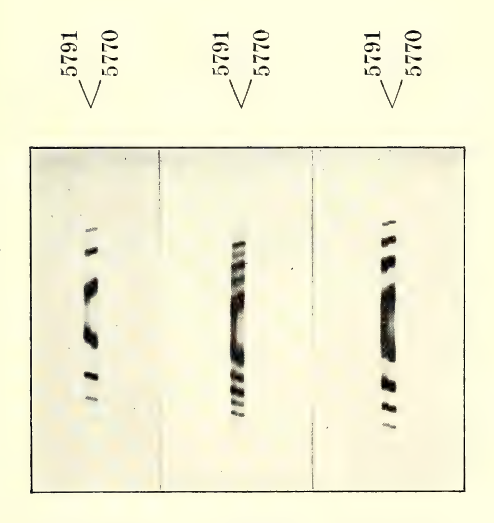


1. Les deux raies jaunes du mercure dans un champ magnétique. Fente très large. La raie verte est surexposée.
Etalon 5 mm. Intensité du champ environ 5000 Gauss.



2. Les mêmes raies. Fente étroite pour mesures sur les raies jaunes du mercure.

P. ZEEMAN. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales.



champ nul 1e coïncidence 2e coïncidence

P. Zeeman. Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales

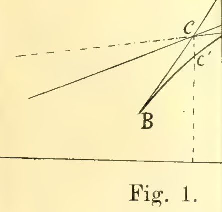
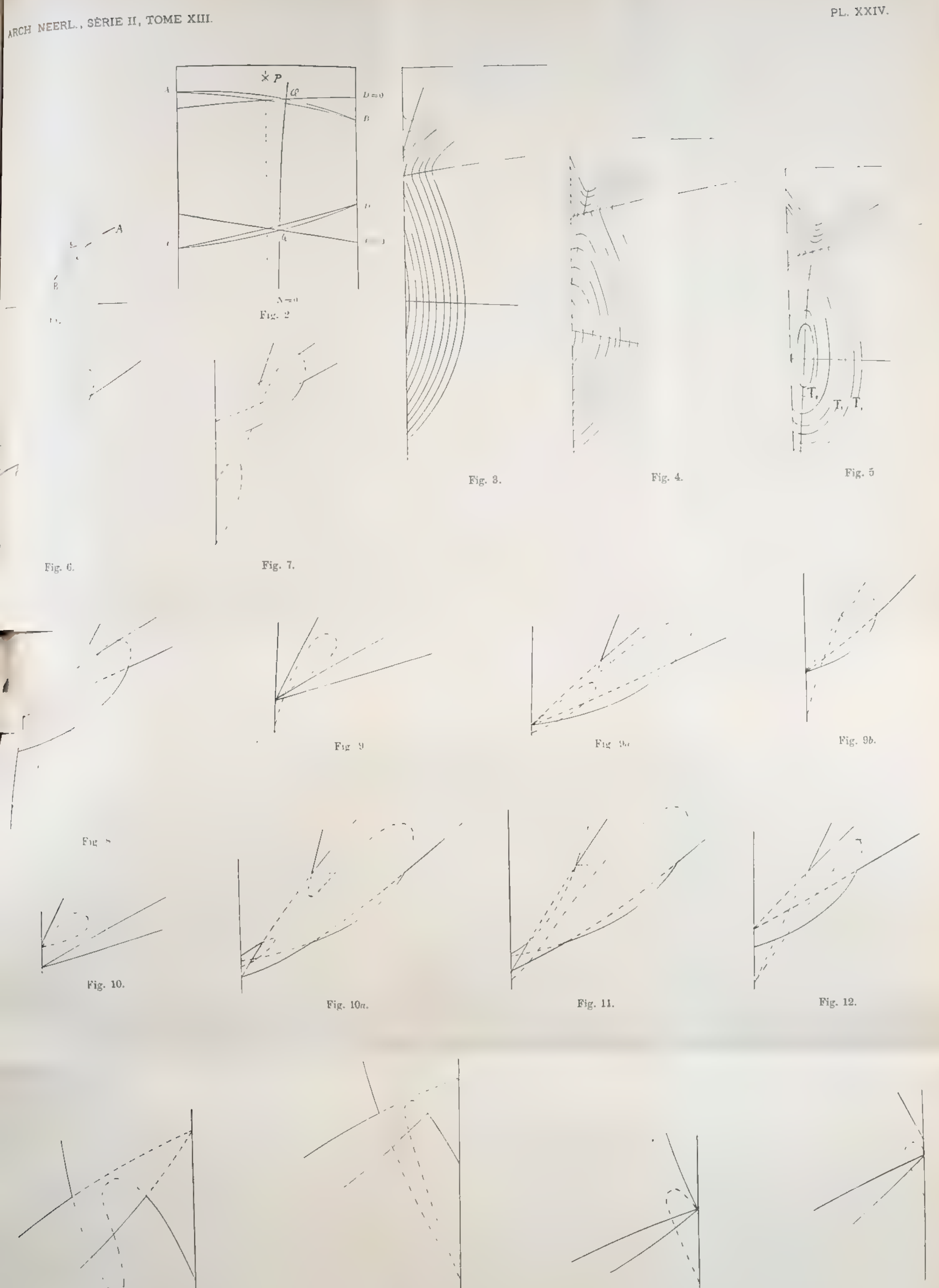
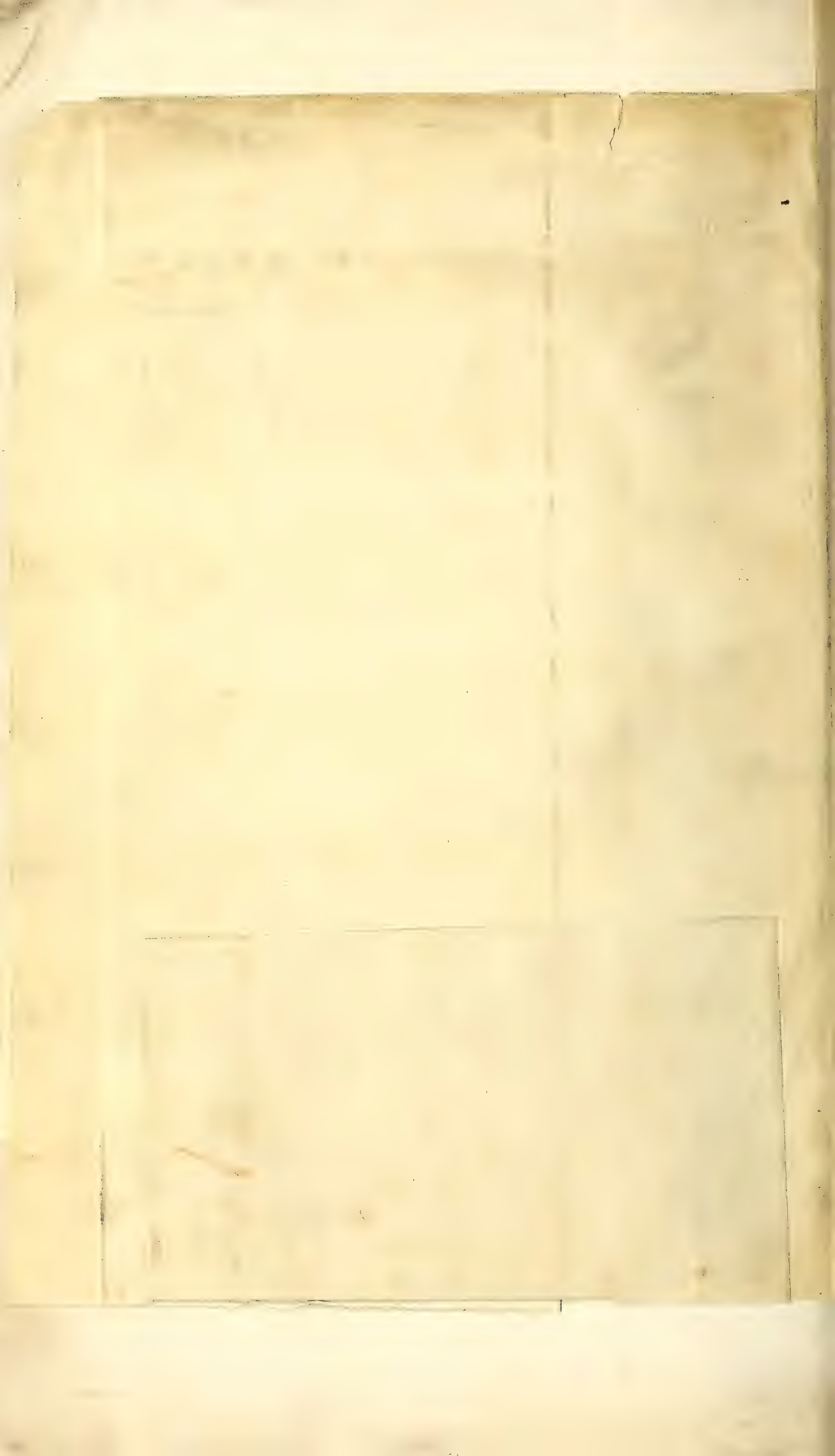


Fig. 1.

Fig. 6.



PH. KOHNSTAMM. Equilibres dans les systèmes binaires.



Suppl. no 1–4

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME XIV.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1909.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM

TABLE DES MATIÈRES.

H. B. A. BOCKWINKEL. Sur les phénomènes du rayonnement dans un système qui se meut d'une vitesse uniforme par rapport à l'éther. Page 1

J. DEKKER. Le tannin de l'écorce d'Eucalyptus occidentalis........ „ 50

H. E. J. G. DU BOIS, G. J. ELIAS et F. LÖWE. Un appareil spectral autocollimateur de grande clarté, en même temps monochromateur. „ 81

H. E. J. G. DU BOIS et G. J. ELIAS. L'influence de la température et de l'aimantation sur les spectres d'absorption et de fluorescence sélectives........ „ 87

W. EINTHOVEN. Sur les courants du nerf vague........ „ 157

J. D. VAN DER WAALS. Contributions à la théorie des mélanges binaires........ „ 181

J. M. VAN BEMMELEN. Les silices de Tschermak........ „ 222

P. ZEEMAN. Changement de longueur d'onde de la raie médiane d'un triplet dans un champ magnétique........ „ 267

J. BOSSCHA. La découverte en Australie de l'exemplaire des „Principia" qui a servi à Newton même........ „ 278

H. KAMERLINGH ONNES. La liquéfaction de l'hélium........ „ 289

J. P. VAN DER STOK. Sur la durée des averses à Batavia........ „ 309

J. P. VAN DER STOK. Les fréquences des moyennes du jour de la nébulosité à Batavia........ „ 324

A. P. H. TRIVELLI. Contributions à une théorie du processus de maturation des sels haloïdes d'argent........ „ 339

J. D. VAN DER WAALS. La loi de l'attraction de doublets électriques. „ 347

F. A. H. SCHREINEMAKERS. Equilibres dans les systèmes quaternaires. „ 354

J. D. VAN DER WAALS. Contributions à la théorie des mélanges binaires........ „ 389

W. H. JULIUS. Etude spectrohéliographique des phénomènes de réfraction anomale........ „ 466

F. A. H. SCHREINEMAKERS. Equilibres dans les systèmes quaternaires „ 478

Serie II, Tome XIV. 5e Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

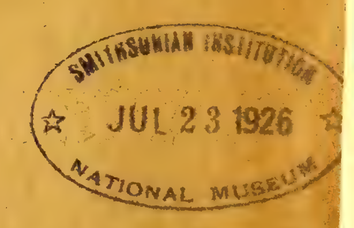
LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM

ET RÉDIGÉES PAR

J. P. LOTSY,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.



LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1909.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES BINAIRES,

PAR

J. D. VAN DER WAALS. [1])

La rencontre des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

Les points où les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se rencontrent sont évidemment situés dans la région instable. En tous les points de la courbe spinodale, qui limite la région instable, on a en effet $\frac{d^2\psi}{dx^2} > 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} > 0$ et le produit $\frac{d^2\psi}{dx^2} \cdot \frac{d^2\psi}{dv^2} = \left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)^2$. L'avantage de l'étude de la façon dont ces deux courbes s'entrecoupent ne doit pas être cherché exclusivement, ni même principalement, dans une indication de l'allure de la courbe spinodale. Il est clair, et c'est une chose qui a souvent été mise en lumière dans les chapitres précédents, que ce n'est que dans les cas où les deux courbes en question s'entrecoupent, ou bien lorsque $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est à l'extérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, que la courbe spinodale s'écarte fort de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$; au contraire, si $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est toute entière à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, la ligne spinodale s'écarte peu dans son allure de celle de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Mais la connaissance de la situation relative des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ me semble surtout importante au point de vue de la question de savoir si pour un mélange binaire déterminé il peut se présenter un équilibre de trois phases. Tout ce qui peut contribuer à la

---

[1]) Suite de la page 221.

solution de cette question, dont l'importance pratique est particulièrement grande, doit être considéré comme de toute importance aussi.

Dans cet examen nous poserons de nouveau $b = b_1 (1 - x) + b_2 x$, c. à d. que nous ferons encore une fois abstraction de l'influence de v sur la valeur de b.

Au point de vue quantitatif nos résultats laisseront donc fort à désirer. Mais d'un autre côté nos raisonnements antérieurs, où la même approximation était admise, ont déjà suffisamment prouvé qu'en principe l'indication de l'allure des phénomènes, obtenue de cette façon, est exacte.

Posons donc:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = MRT \left\{ \frac{1}{x(1-x)} + \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{(v-b)} \right\} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{v} = 0$$

et

$$\frac{d^2\psi}{dv^2} = \frac{MRT}{(v-b^2)} - \frac{2a}{v^3} = 0.$$

Si nous éliminons T entre ces deux équations, nous obtenons pour le lieu géométrique des points d'intersection des deux courbes l'équation suivante:

$$\frac{(v-b)^2}{x(1-x)} + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 = v^2 \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a}. \qquad (\alpha)$$

Ce lieu géométrique, du 2^d degré en v et du 4me en x, peut présenter diverses formes; pour avoir un aperçu de ces diverses formes de la courbe, nous allons introduire quelques grandeurs auxiliaires.

Ces grandeurs auxiliaires s'introduiront d'elles mêmes dans la discussion d'un des cas particuliers, et comme tel nous choisirons celui où le lieu géométrique est imaginaire pour toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 1. A cet effet nous mettons l'équation (α) sous la forme suivante:

$$v^2 \left\{ 1 - x(1-x) \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\} - 2\,bv + \left\{ b^2 + x(1-x) \left(\frac{db}{dx}\right)^2 \right\} = 0. \qquad (\alpha')$$

Dans le cas d'irréalité

$$b^2 < \left\{ b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 \right\} \left\{ 1 - x(1-x)\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\}$$

ou

$$0 < x(1-x)\left\{ \left(\frac{db}{dx}\right)^3 - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} b^2 - x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\}$$

de sorte que, pour x compris entre 0 et 1,

$$0 < \left\{ \frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2} - \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} - x(1-x)\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2}\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\};$$

et comme nous supposons dans toutes ces considérations que $\frac{d^2a}{dx^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{12})$ est positif.

$$0 < \frac{a}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} - \frac{b^2}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2} - x(1-x).$$

Posons

$$a = a_1 + 2(a_{12} - a_1)x + (a_1 + a_2 - 2a_{12})x^2$$

et

$$b^2 = b_1{}^2 + 2b_1\frac{db}{dx}x + \left(\frac{db}{dx}\right)^2 x^2;$$

alors la dernière équation peut encore s'écrire

$$0 < \left[\frac{a_1}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} - \frac{b_1{}^2}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}\right] + x\left[\frac{2(a_{12} - a_1)}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} - \frac{2b_1}{\frac{db}{dx}} - 1\right] + x^2(\beta)$$

Si nous exigeons que le lieu géométrique soit imaginaire dans toute l'étendue des valeurs de x de 0 à 1, il faut

1°. $\frac{a_1}{a_1 + a_2 - 2a_{12}} > \frac{b_1{}^2}{(b_2 - b_1)^2}$, 2°. $\frac{a_2}{a_1 + a_2 - 2a_1{}^2} > \frac{b_2{}^2}{(b_2 - b_1)^2}$

et une troisième condition encore, que nous allons déduire.

Si nous écrivons $a_1 + a_2 - 2a_{12} = c$ et $b_2 = nb_1$, le 1° devient $\frac{a_1}{c} > \frac{1}{(n-1)^2}$ et le 2° $\frac{a_2}{c} > \frac{n^2}{(n-1)^2}$; et si nous introduisons les grandeurs auxiliaires ε_1 et ε_2 telles que $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$ (ε_1 et ε_2 sont positifs), nous déduisons de $2a_{12} = a_1 + a_2 - c$ ou $\frac{2a_{12}}{c} = \frac{a_1}{c} + \frac{a_2}{c} - 1$

$$2\frac{a_{12}}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{n^2 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} - 1$$

ou

$$2\frac{a_{12}}{c} = \frac{2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

La condition d'irréalité est donc celle-ci, que pour toutes les valeurs de x

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon^2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 > 0 \qquad (\beta')$$

ou

$$\varepsilon_1 > 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 > 0 \quad \text{et} \quad 1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} < 2\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}.$$

La dernière condition peut se mettre sous la forme suivante, plus symétrique,

$$1 - 2\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} + \frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} < \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$$

ou

$$1 - \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} < \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$$

ou

$$\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} > n - 1.$$

La condition ε_1 et $\varepsilon_2 > 0$ exprime donc que le lieu géométrique n'occupe pas toute la largeur de $x = 0$ à $x = 1$. Pour que le lieu géométrique n'existe pas du tout, il faut que ε_1 et ε_2 soient tels que

$$\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} > n - 1.$$

Si $\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2} = n - 1$, le lieu se réduit à un seul point. Dans ce cas

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 = 0.$$

L'équation a alors deux racines égales savoir

$$x = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} \text{ ou } 1 - x = \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}.$$

Peut être ces résultats auraient-ils été obtenus d'une façon plus intuitive si nous avions introduit, dans les équations (α) et (α'), au lieu de x la grandeur $N = \frac{x}{1-x}$, c. à d. le nombre de molécules de la seconde substance présent dans le mélange par molécule de la première substance; cette grandeur est nécessairement positive. La condition exprimant que les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent à aucune température prend alors la forme suivante:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - N\left\{1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + \frac{\varepsilon_2 n^2}{(n-1)^2}N^2 > 0 \qquad (\gamma)$$

Pour $N = 0$ en $N = \infty$ cette équation est satisfaite si ε_1 et ε_2 sont positifs. Pour qu'elle soit satisfaite pour toute valeur de N, il faut que

$$1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} < \sqrt{\frac{4\varepsilon_1 n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}}$$

ou

$$1 < \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 + 2\sqrt{n^2\varepsilon_1\varepsilon_2}}{(n-1)^2}$$

ou encore

$$n - 1 < \sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}.$$

Si l'on construit la relation entre ε_1 et ε_2 sous forme de courbe avec ε_1 et ε_2 comme coordonnées, cette courbe devient, dans le cas où le lieu géométrique des points d'intersection se réduit à un point

$$\left\{1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}^2 = \frac{4n^2\varepsilon_1\varepsilon_2}{(n-1)^4}, \qquad (\gamma')$$

c. à d. une parabole. Son équation exprime qu'elle touche les axes ε_1 et ε_2 aux points d'intersection de ces axes avec la droite $\frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} = 1$.

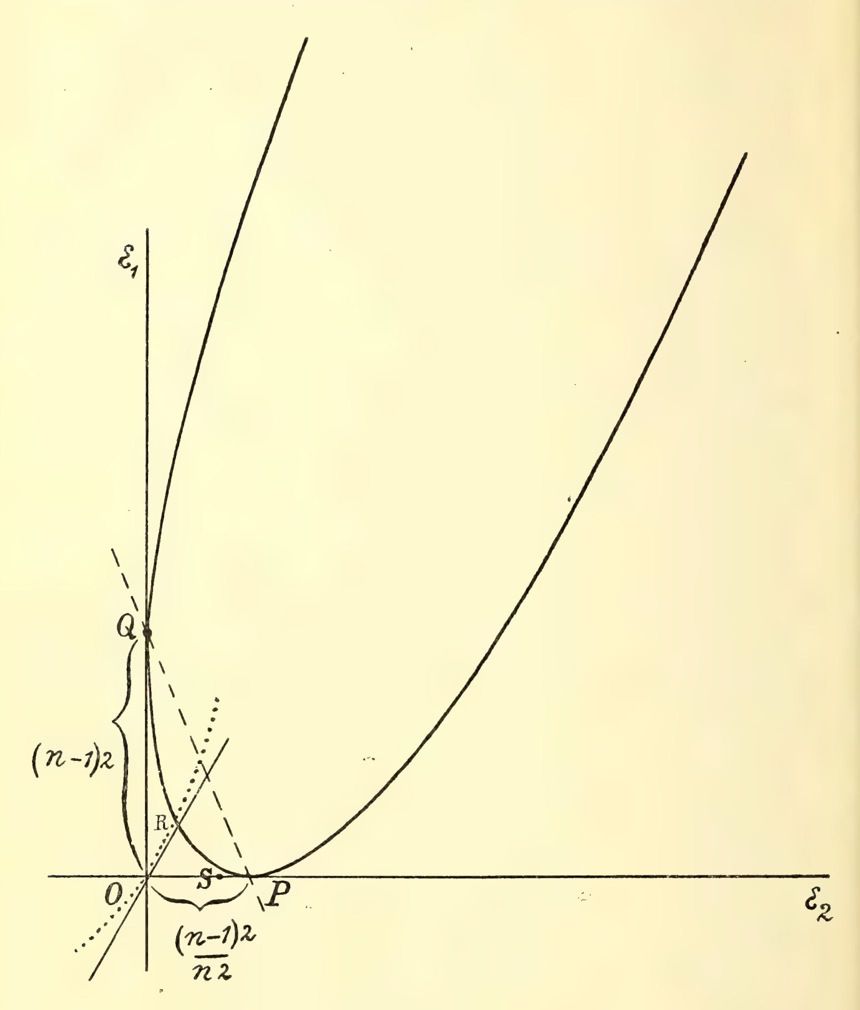


Fig. 36.

L'équation de cette parabole peut encore s'écrire $\frac{(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2)^2}{(n-1)^4} - 2\frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} + 1 = 0$, d'ou résulte que la direction de son axe et de ses diamètres est donnée par

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = n^2$$

alors que la direction de la droite en question est donnée par

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = - n^2.$$

Ces deux directions sont donc symétriques par rapport aux axes. Dans la fig. 36, où l'axe ε_2 est horizontal, on a supposé que la valeur de n, qui est toujours plus grande que 1, n'est pas très grande.

Pour calculer la situation du sommet de la parabole on peut e. a. faire usage de cette propriété, que la tangente au sommet est perpendiculaire aux diamètres. On a donc $\frac{d\varepsilon_1}{d\varepsilon_2} = n^2 \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 + (n-1)^2}{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 - (n-1)^2} = - \frac{1}{n^2}$, d'où résulte qu'au sommet $\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 = -(n-1)^2 \frac{n^4-1}{n^4+1}$. Telle est donc l'équation de l'axe; celui-ci coupe l'axe ε_2 en un point où $\varepsilon_1 = 0$ et $\varepsilon_2 = OS = \frac{(n-1)^2 (n^4-1)}{n^2 (n^4+1)}$. On a donc $OS = OP \times \frac{n^4-1}{n^4+1}$. Pour n très petit OS est donc aussi très petit, mais à mesure que n augmente, OS s'approche de OP.

Tous les points situés à l'intérieur de la parabole donnent des valeurs de ε_1 et ε_2 satisfaisant à l'équation (β), pour tous les points de la droite PQ cette équation se réduit à

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 n_2 N^2 > 0$$

et pour des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 correspondant à des points situés à l'intérieur de la parabole il n'y a donc jamais intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

En résumé nous arrivons à la conclusion suivante. Tous les points du quadrant positif des axes ε_1 ε_2 de la fig. 36, situés au-dessus de PQ, représentent des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2, pour lesquels (N devant toujours être positif) il ne saurait y avoir intersection de $\frac{d^2\psi}{d^2x} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Les points inférieurs à PQ, mais interieurs à la parabole, représentent aussi de pareils systèmes. Les points inférieurs à PQ et

situés sur la parabole représentent des valeurs de ε_1 et ε_2 pour lesquels le lieu géométrique des points d'intersection des courbes en question se réduit à un seul point. Enfin, les points situés au-dessus de PQ et extérieurs à la parabole représentent des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 pour lesquels les deux courbes donnent un lieu géométrique réel de points d'intersection. Le point où ce lieu géométrique se concentre correspond à une valeur de $N = \frac{x}{1-x} = \frac{1 - \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}}{\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}} =$

$= \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n\sqrt{\varepsilon_2}}$, un résultat qui a déjà été trouvé ci-dessus (p. 392); cette valeur est donc voisine de $x = 1$ lorsque $n^2\varepsilon_2$ est petit par rapport à ε_1 et serait voisine de $x = 0$ si $n^2\varepsilon_2$ pouvait être grand par rapport à ε_1.

Nous avons à examiner maintenant si de pareils systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 se présentent réellement dans les mélanges. Comme en ce moment nous ne connaissons pas encore la règle, qui permet de trouver la valeur de a_{12} qui se rapporte à des valeurs données de a_1 et a_2, c'est là une question qu'il n'est pas possible de résoudre d'une façon définitive. Mais nous allons examiner ce qui peut se déduire de la règle, souvent vérifiée,

$$a_1 a_2 > a_{12}^2$$

ou

$$n^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) > \left(n + \frac{\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2}{2}\right)^2$$

ou

$$4n^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) > [(1+\varepsilon_1) + n^2(1+\varepsilon_2) - (n-1)^2]^2$$

ou encore

$$4\frac{n^2}{(n-1)^4}(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2) > \left[1 - \frac{(1+\varepsilon_1)+n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\right]^2. \quad (\delta)$$

Figurons-nous pour un moment que le signe $>$ soit remplacé par le signe $=$; le lieu géométrique (δ) est alors identique à (γ), sauf que les deux coordonnées sont déplacées de -1 dans le sens négatif. Traçons donc deux droites, l'une parallèle à l'axe ε_2 à une distance -1, l'autre parallèle à l'axe ε_1 à une distance -1, et construisons par rapport à

ces nouveaux axes une parabole semblable à la précédente; les points P, Q, S sont remplacés par P', Q' et S', et la ligne $P\,Q$ par $P'\,Q'$; l'équation (δ) est satisfaite par tous les points situés à l'intérieur de cette parabole.

Pour les points de la droite $P'Q'$ le second membre de (δ) est égal à 0, ou $a_{12} = 0$, et pour les points situés au-dessous de $P'\,Q'$ a_{12} serait négatif. Ces points ne donneront pas de systèmes existants de valeurs de ε_1 et ε_2. Mais, sans insister sur ce point pour le moment, nous pouvons dire que la série de points communs aux deux paraboles satisfont aux deux conditions, de donner des systèmes des valeurs de ε_1 et ε_2 qui ne permettent pas l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et des systèmes pour lesquels $a_1 a_2 = {a_{12}}^2$. Il en est de même des points qui sont situés au-dessus de la première parabole, mais à l'intérieur de la deuxième. La deuxième parabole pénètre dans le quadrant positif des axes ε_1 et ε_2 à l'origine, touche en cet endroit une droite $\varepsilon_1 - n\varepsilon_2 = 0$ et coupe donc la première parabole en un point, représenté par R dans la fig. 36. L'équation de la seconde parabole peut notamment se mettre sous la forme:

$$(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2)^2 = 4n\,(n - 1)\,(\varepsilon_1 - n\varepsilon_2).$$

Mais si, avant de tirer des conclusions au sujet des propriétés des composantes des mélanges binaires qui n'admettent pas l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous examinons de plus près la signification de la condition ${a_{12}}^2 < a_1 a_2$, nous trouvons que ce qui précède doit subir de fortes restrictions. Nous avons pu conclure jusqu'ici que ${a_{12}}^2 = a_1 a_2$ conduit à une relation entre ε_1 et ε_2, qui peut être représentée graphiquement par ce que nous avons appelé la seconde parabole; nous avons remarqué ensuite que la condition $a_{12} < a_1 a_2$ conduit à des valeurs de ε_1 et ε_2 appartenant à des points à l'intérieur de cette parabole. Mais, d'après cette manière de voir, les points situés à l'infini sur l'axe de la seconde parabole ou dans le voisinage fournissent des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2, qui pourraient être considérés comme satisfaisant convenablement à la condition $\frac{{a_{12}}^2}{a_1 a_2} < 1$. En ces points on a bien ${a_{12}}^2 < a_1 a_2$ mais a_1, a_2 et a_{12} seraient infiniment grands en ces points et le rapport $\frac{{a_{12}}^2}{a_1 a_2}$ sensiblement égal à 1.

Nous limitons plus exactement les valeurs possibles de ε_1 et ε_2 en posant ${a_{12}}^2 = l^2 a_1 a_2$, avec la condition $l^2 < 1$. Posons donc

$$4 l^2 n^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) = (2n + \varepsilon_1 + n^2 \varepsilon_2)^2 \qquad (\delta')$$

ou

$${\varepsilon_1}^2 - 2n^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 (2l^2 - 1) + n^4 {\varepsilon_2}^2 = 4n \left\{ \varepsilon_1 (l^2 n - 1) - n\varepsilon_2 (n - l) - n(1 - l^2) \right\}$$

Pour $l^2 < 1$ cette équation représente une ellipse, pour $l^2 = 1$ une parabole et pour $l^2 > 1$ une hyperbole. La forme (δ') apprend que ce lieu géométrique touche les droites $\varepsilon_1 = -1$ et $\varepsilon_2 = -1$ aux points où ces droites sont coupées par la droite $P' Q'$, qui a déjà été mentionnée tantôt, à propos de la description de la seconde parabole. Si nous nous demandons de nouveau s'il y a des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 appartenant à des composantes dont les mélanges binaires ne permettent pas l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous remarquons en premier lieu qu'alors l'ellipse (δ') doit couper la première parabole et la ligne PQ.

D'après la valeur de l^2, en rapport avec la valeur de n, il est possible que l'ellipse reste toute entière dans le domaine des ε_2 négatifs, et dans ce cas l'intersection avec la première parabole est exclue. Or, cela arrive lorsque la relation entre l^2 et n est telle, que l'équation $4l^2n^2 (1 + \varepsilon_1) = (2n + \varepsilon_1)^2$ donne pour ε_1 des valeurs égales ou imaginaires, c. à d. lorsque

$$l^2 n^2 \leqq 2n - 1;$$

pour une petite valeur de n, p. ex. $n = 1{,}5$ il faudrait $l^2 \leqq \frac{8}{9}$, une valeur que l'on a certainement rencontrée dans les observations, mais pour des valeurs de n relativement grandes, p. ex. $n = 5$, il faudrait $l^2 \leqq \frac{9}{25}$, et cela ne se présentera pas. Donc, pour une grande valeur de n et une valeur pas très petite de l^2 l'ellipse (δ') présentera des points pour lesquels ε_1 et ε_2 sont positifs, et la possibilité d'intersection avec la 1ère parabole n'est pas exclue. Pour une valeur donnée de l^2 nous pourrions trouver la valeur limite de n, pour laquelle il est encore possible que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne se coupent pas, en cherchant la rela-

tion qui doit exister entre l^2 et n, afin que l'ellipse touche la première parabole. Mais cela conduirait à des calculs trop longs; nous nous en abstiendrons donc. Cependant, nous examinerons de près quelques propriétés de l'ellipse.

1°. Détermination du centre.

Il résulte de $f'(\varepsilon_1) = 0$ et $f'(\varepsilon_2) = 0$, c. à d. $2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 = 2l^2n^2 (1 + \varepsilon_2)$ et $2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 = 2l^2(1 + \varepsilon_1)$, que $(1 + \varepsilon_1)_C = n^2(1+\varepsilon_2)_C$; d'où il suit que la droite $O'M$ (fig. 37) fait avec l'axe ε_2 un angle dont la tangente est égale à n^2; cette droite est donc parallèle à l'axe de la première parabole. Nous trouvons comme coordonnées du centre:

$$(1 + \varepsilon_1)_C = \frac{(n-1)^2}{2(1-l^2)} \text{ et } (1 + \varepsilon_2)_C = \frac{(n-1)^2}{2n^2\,(1-l^2)}.$$

2°. Points le plus haut et le plus bas.

En ces points on a $f'(\varepsilon_2) = 0$, donc

$$-(n-1)^2 + 1 + \varepsilon_1) + n^2(1 + \varepsilon_2) = 2l^2(1 + \varepsilon_1)$$

et par conséquent

$$4l^2n^2(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) = 4l^4(1 + \varepsilon_1)^2.$$

Au point B on a donc $1 + \varepsilon_1 = 0$ et au point B' $1 + \varepsilon_1 = \frac{n^2}{l^2}(1 + \varepsilon_2)$; il en résulte pour b' les valeurs $(1 + \varepsilon_1)_{B'} = \frac{(n-1)^2}{1-l^2}$ et $(1 + \varepsilon_2)_{B'} = \frac{l^2}{1-l^2}\frac{(n-1)^2}{n^2}$, et pour B $1 + \varepsilon_2 = \frac{(n-1)^2}{n^2}$.

3°. Les points A et A'.

En ces points on a $f'(\varepsilon_1) = 0$, ou

$$-(n-1)^2 + (1 + \varepsilon_1) + n^2(1 + \varepsilon_2) = 2l^2n^2(1 + \varepsilon_2)$$

donc

$$4l^4n^4(1 + \varepsilon_2)^2 = 4l^2n^2(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2).$$

De sorte qu'en A $1 + \varepsilon_2 = 0$ et $1 + \varepsilon_1 = (n-1)^2$ et en A' $1+\varepsilon_1 = l^2n^2(1 + \varepsilon_2)$ ou $(1 + \varepsilon_2)_A = \frac{(n-1)^2}{n^2}\frac{1}{1-l^2}$ et

$$(1 + \varepsilon_1)_{A'} = \frac{l^2}{1-l^2}(n-1)^2.$$

4°. Les points d'intersection avec l'axe ε_2.

De $(2n + n^2 \varepsilon_2)^2 = 4n^2 l^2 (1 + \varepsilon_2)$ il suit

$$\varepsilon_2 = \frac{-2(n - l^2) \pm l\sqrt{(n-1)^2 - (1 - l^2)}}{n^2}.$$

Aussi longtemps que $1 - l^2 < (n-1)^2$ il y a donc deux points d'in-

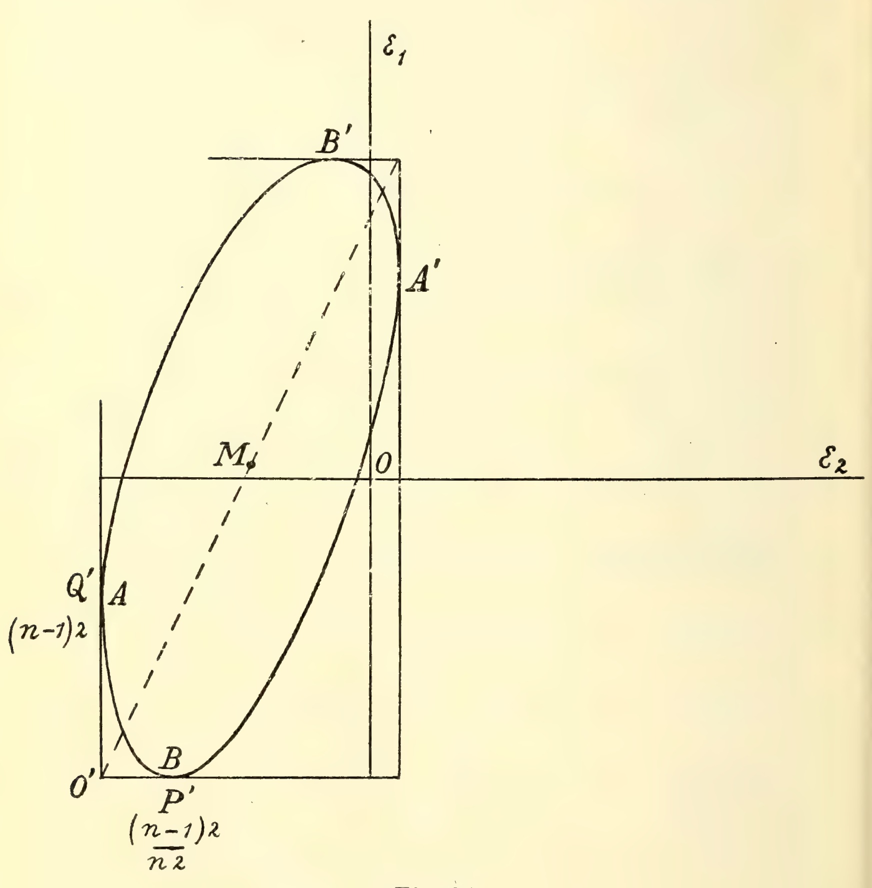


Fig. 37.

tersection avec l'axe ε_2, tous deux du côté négatif de l'origine. Pour $l^2 = 1$ un des points d'intersection se confond avec l'origine et alors l'autre est à $\varepsilon_2 = -4\frac{n-1}{n^2}$; cette valeur se réduit à -1 pour $n = 2$ et pour toutes les autres valeurs de n elle est moins grande en valeur absolue,

mais reste négative. Pour $1 - l^2 = (n-1)^2$ les deux points d'intersection tombent sur l'axe ε_2, et pour $1 - l^2 > (n-1)^2$ ils sont imaginaires; alors l'ellipse toute entière est descendue au-dessous de l'axe horizontal. Cette circonstance est à prévoir lorsque n dépasse peu l'unité; il n'y a alors que des valeurs négatives de ε_1 et ε_2.

5°. L'intersection avec l'axe ε_1.

De $(2n + \varepsilon_1)^2 = 4n^2l^2(1+\varepsilon_1)$ on tire

$$\varepsilon_1 = 2n(nl^2 - 1) \pm 2nl^2 \sqrt{\{n^2l^2 - 2n + 1\}}.$$

Pour $l^2 = 1$ ces deux racines deviennent $\varepsilon_1 = 0$ et $\varepsilon_1 = 4n(n-1)$. Elles se rapprochent l'une de l'autre lorsque $l^2 < 1$ et pour $l^2 = \frac{2n-1}{n^2}$ elles sont égales, ainsi que nous l'avons déjà remarqué plus haut. Pour $l^2 < \frac{2n-1}{n^2}$ ou $1 - l^2 > \frac{(n-1)^2}{n^2}$ il n'y a plus de valeurs positives de ε_2. Ainsi p. ex. pour $l^2 = \frac{3}{4}$, l'ellipse touche l'axe ε^1 lorsque $n = 2$, notamment en un point où $\varepsilon_1 = 2$; mais pour des valeurs plus petites de n l'ellipse ne coupe pas l'axe ε_1; cette intersection existe au contraire, lorsque n a une valeur plus grande.

6°. L'intersection avec la droite PQ de la fig. 36.

Si l'on substitue dans

$$(2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon^2)^2 = 4n^2l^2(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2)$$

la valeur de ε_1 tirée de $\varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2 = (n-1)^2$, on trouve l'équation suivante en ε_2:

$$n^2\varepsilon_2{}^2 + 2(n-1)\varepsilon_2 + \frac{(n^2+1)^2}{4n^2l^2} - [1 + (n-1)^2] = 0.$$

Aussi longtemps que $l^2 < \frac{(n^2+1)^2}{4n^2[1+(n-1)^2]}$, les deux valeurs de ε_2 sont négatives. Si l^2 est plus grand, un point d'intersection a un ε_2 positif. Et si l^2 est précisément égal à cette valeur, l'ellipse passe par le point Q; il existe alors entre l^2 et n la même relation que l'on trouve en remplaçant ε_1 par $(n-1)^2$ dans l'équation du 5°.

Aussi longtemps qu'une des valeurs de ε_2 est positive, l'ellipse ne coupe pas seulement la droite PQ, mais encore la première parabole. Pour des valeurs plus petites de l^2, ou des valeurs plus grandes de n, la droite PQ n'est plus coupée dans le quadrant positif; mais l'inter-

section de l'ellipse et de la première parabole reste possible, jusqu'à ce que la diminution de l^2 aît entraîné la coïncidence des deux points d'intersection. Alors l'ellipse touche la parabole et la possibilité que $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ ne se coupent plus a disparu.

7°. Autre forme de l'équation de l'ellipse.

La plupart des résultats ci-dessus peuvent s'obtenir en remarquant que l'équation de l'ellipse peut encore s'écrire:

$$\left\{(1+\varepsilon_1)+n^2(1+\varepsilon_2)-\frac{1+l^2}{1-l^2}(n-1)^2\right\}^2=$$

$$=4n^2l^2\left\{1+\varepsilon_1-\frac{(n-1)^2}{1-l^2}\right\}\left\{1+\varepsilon_1-\frac{(n-1)^2}{n^2}\frac{1}{1-l^2}\right\}$$

En égalant à 0 le premier membre on obtient l'équation de la ligne $A'B'$, et en égalant à 0 les facteurs du second membre on obtient les équations des tangentes à l'ellipse aux points B' et A'.

Si l'ellipse coupe la première parabole, donc deux fois l'axe ε_1, et que par conséquent une partie de l'ellipse soit intérieure à la première parabole, il y a une série continue de points, fournissant des systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2 pour lesquels il n'y a pas d'équilibre de trois phases. Cette série commence là où l'ellipse coupe la première parabole au 1er point, le point le plus bas, et elle se termine au second point d'intersection, ou bien sur l'axe ε_1. Ce second cas se présente lorsque le second point d'intersection avec l'axe ε_1 correspond à une valeur de ε_1 plus élevée que $(n-1)^2$.

8°. Rapport des températures critiques des composantes.

Pour tout point de l'ellipse on a $\frac{a_1}{c}=\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_2}{c}=\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$; de sorte que $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}=\frac{n(1+\varepsilon_2)}{1+\varepsilon_1}$. Si du point O' ($\varepsilon_1=-1$, $\varepsilon_2=-1$) nous traçons une droite vers un de ces points, et que nous représentions par Φ l'angle que cette droite fait avec l'axe ε_2, nous avons $\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}$ $=tg\,\Phi$; donc $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}+n\cot\Phi$ ou $tg\,\Phi=n\frac{T_{k_1}}{T_{k_2}}$.

Si nous nous demandons si les circonstances indiquées par tous les points de l'ellipse peuvent se présenter, nous remarquons en premier

lieu que la condition $a_{12} > 0$ exclut déjà les points situés au-dessous de la droite $P'Q'$. Enfermons l'ellipse dans un rectangle, dont les côtés sont parallèles aux axes, et menons du point O' ($\varepsilon_1 = -1$, $\varepsilon_2 = -1$) la diagonale vers le centre, pour laquelle $tg\,\Phi = n^2$. Cette diagonale coupe l'ellipse en un point appartenant à $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \frac{1}{n}$. Pour tous les points de l'ellipse qui sont situés à la droite de ce point, on a $tg\,\Phi > n^2$, donc $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} < \frac{1}{n}$. C'est ainsi que pour le point le plus élevé de l'ellipse on aurait $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \frac{l^2}{n}$. Nous ne saurions prétendre avec certitude que de pareils cas ne se présentent pas. Il n'est pas nécessaire que T_k augmente avec la grandeur de la molécule, et que pour $n > 1$ la température critique peut même être plus petite, c'est là une possibilité que nous avons envisagée e. a. dans l'allure des isobares.

Si nous tenons compte des mélanges d'eau avec d'autres substances, nous trouvons même que cela se présente fréquemment. Ainsi pour l'eau et l'éther n est environ égal à 5 et $(T_k)_{éther}$ = environ $\frac{3}{4}(T_k)_{eau}$. Pour l'eau et l'anhydride carbonique $n = 2{,}5$ et $\frac{T_{k_2}}{T_k} = \frac{304}{638}$. Pour l'eau et l'azote $n = 1{,}6$ et $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}}$ est bien plus petit que $\frac{1}{n}$. Mais il reste toujours à savoir jusqu'à quel point dans les mélanges dont l'un des constituants est l'*eau*, une substance si anormale, notre théorie peut être appliquée sans modification. Dans tous les cas, il est rare que les points de l'ellipse situés à la gauche de la diagonale aient une signification pratique. Si nous passons à l'examen de points situés à la droite de la diagonale, nous avons à considérer en premier lieu le point, où l'ellipse est coupée par une ligne émanant de O' et pour laquelle $tg\,\Phi = n$. En ce point $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = 1$. En tous les points pour lesquels $tg\,\Phi$ est compris entre n^2 et n on a $T_{k_2} < T_{k_1}$. Mais aux points pour lesquels $tg\Phi < n$, $T_{k_2} > T_{k_1}$. Les mélanges de substances, dont celle qui a la plus grande molécule a aussi la température critique la plus élevée, correspondent donc aux points de l'ellipse pour lesquels $tg\,\Phi < n$, tandis que $tg\,\Phi = 1$ est caractéristique du cas où les pressions critiques sont égales. En effet, la valeur de $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}$ est $\frac{1+\varepsilon_2}{1+\varepsilon_1}$. Les points pour lesquels $\frac{1+\varepsilon_2}{1+\varepsilon_1} < 1$ représentent

donc des mélanges où la substance ayant la plus grande molécule a non seulement la plus haute température critique, mais encore la pression critique la plus élevée. De pareilles lignes coupent l'ellipse en des points, où ε_1 et ε_2 sont tous deux négatifs, et comme, pour qu'il n'y ait pas d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, il est nécessaire que ces abscisses soient positives et même que les points d'intersection soient situés au-delà de PQ, il semble qu'on ait cette règle, que, pour des mélanges de substances dont celle qui a le poids moléculaire le plus élevé a aussi la plus haute pression critique, il doit y avoir une pression sous laquelle il y a équilibre de trois phases. Si l'expérience contredisait ce résultat, c. à d. s'il arrivait que de pareils mélanges ne présentent pas d'équilibre de trois phases, nous pourrions être conduits à nous demander, si par hasard il se pourrait que dans certains cas:

$$a_{12}^2 > a_1 a_2;$$

dans ce cas, dans l'équation (δ'):

$$4l^2 n^2 (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) = \{2n + \varepsilon_1 + n^2 \varepsilon_2\}^2,$$

l^2 serait plus grand que 1, et cette équation représenterait une hyperbole.

Pour $l^2 > 1$ les deux points d'intersection avec l'axe ε_2 sont à gauche de l'origine. Pour $l^2 = 1$ un des points d'intersection est venu en O, et pour $l^2 < 1$ un des points d'intersection est passé à droite de O et correspond donc à une valeur positive de ε_2. La branche de l'hyperbole, qui passe par ce point, coupe alors la première parabole et la ligne PQ, ou la première parabole seule; une ligne $\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2} < 1$ peut alors couper la parabole en des points pour lesquels ε_1 et ε_2 sont positifs, et alors on peut s'attendre encore une fois à ce qu'il n'y ait pas de système de trois phases.

Mais revenons après cette digression à l'examen de l'équation (α'). Nous avons examiné jusqu'ici la condition nécessaire pour que l'équation n'ait pas de racines réelles. Passons maintenant à d'autres cas possibles. Les racines de cette équation ont la forme:

$$\frac{v}{b} = \frac{1 \pm \sqrt{\left\{1 - \left[1 - x(1-x)\frac{c}{a}\right]\left[1 + x(1-x)\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)}{b^2}\right]\right\}}}{1 - x(1-x)\frac{c}{a}}$$

ou

$$\frac{v}{b}=\frac{1\pm\sqrt{x(1-x)\frac{c}{a}-\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2}}\sqrt{-\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}+x\frac{\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}+x(1-x)}}{1-x(1-x)\frac{c}{a}}$$

Nous supposons toujours que le dénominateur soit positif. Pour $x=0$ l'expression sous le radical est égale à $-\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et pour $x=1$ elle est égale à $-\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$; pour ces valeurs de x, $\frac{v}{b}$ est donc imaginaire si ε_1 et ε_2 sont positifs. Or, nous avons supposé plus haut que $\sqrt{\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}>n-1$, une supposition qui entraînait l'irréalité de $\frac{v}{b}$ sur toute la largeur, de $x=0$ à $x=1$. Supposons maintenant que $\sqrt{\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}<n-1$.

Alors l'équation $-\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}+x\frac{\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}-x(1-x)=0$ a deux racines entre 0 et 1. Pour ces valeurs de x les deux valeurs de $\frac{v}{b}$ sont égales. Si x est extérieur à ces valeurs $\frac{v}{b}$ est imaginaire, et entre ces limites il y a deux valeurs de $\frac{v}{b}$, plus grandes que 1, qui satisfont. Que $\frac{v}{b}>1$ ou $\frac{v-b}{b}$ positif, c'est ce que l'on reconnaît e. a. en développant l'équation (α) comme équation du second degré en $v-b$. Les deux valeurs réelles de $\frac{v-b}{b}$ sont positives si $\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}{b^2}>\frac{c}{a}$; et l'équation en x exige que cette condition soit remplie, pour que les valeurs de $\frac{v}{b}$ soient réelles. Il résulte de là que, si les conditions $\varepsilon_1>0$, $\varepsilon_2>0$ et $\sqrt{\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}<n-1$ sont remplies, le lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ est une figure fermée. Les valeurs limites pour $N=\frac{x}{1-x}$ sont données par (voir formule γ):

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}-N\left\{1-\frac{\varepsilon_1+n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}+N^2\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}=0.$$

Les deux volumes coïncident pour une certaine valeur de x, égale à $\dfrac{b}{1 - x(1 - x)\dfrac{c}{a}}$. L'existence d'une pareille figure fermée, à volumes supérieurs à b, signifie qu'à basse température les deux courbes $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent pas. Ce n'est que pour une certaine valeur de T, p. ex. T_1, que les deux courbes se touchent. Aux températures plus basses toute la courbe $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est située dans l'espace où $\dfrac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. A la température T_1 la branche des petits volumes de $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ a rejoint la branche des petits volumes de $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A $T > T_1$ il y a une partie de $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ qui se trouve dans le domaine où $\dfrac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif. Mais, si la température s'élève davantage, il se produit une modification dans le mouvement relatif des deux courbes, et il y a une certaine température T_2, pour laquelle les branches des petits volumes des deux courbes sont de nouveau tangentes l'une à l'autre; et plus loin encore $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se trouve de nouveau tout entier à l'intérieur de $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Il y alors deux températures, différentes il est vrai de T_1 et T_2, mais étroitement liées à celles-là, entre lesquelles on pourra s'attendre à trouver un équilibre de trois phases. Mais pour cela je renvoie à des chapitres précédents.

Les deux valeurs de x, qui comprennent le lieu géométrique des points d'intersection de $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\dfrac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ne sont généralement pas symétriques par rapport à $x = 0$ et $x = 1$. Si nous représentons ces deux valeurs par x_1 et x_2, nous avons

$$x_1 + x_2 = 1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2},$$

ou bien, si nous nommons x_m la moyenne de ces valeurs,

$$2x_m = 1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

Si donc $\varepsilon_1 > n^2\varepsilon_2$, $x_m > \frac{1}{2}$ et inversement. Cette remarque peut contribuer à la résolution de la question de savoir si, pour des mélanges où il y a équilibre de trois phases entre deux températures T_1 et T_2, la grandeur l^2 est > 1 ou < 1. Si $l^2 < 1$, c. à d. si les points, dont ε_1 et ε_2 sont les coordonnées, sont situés sur une ellipse qui ne peut pénétrer dans l'espace compris entre les axes coordonnés et la première parabole qu'en un point où $\varepsilon_1 > 0$ et $\varepsilon_2 = 0$, on peut s'attendre à $x_m > \frac{1}{2}$. Mais si $l^2 > 1$, et que les points en question sont situés sur une hyperbole, on peut s'attendre à $\varepsilon_2 > 0$ et $\varepsilon_1 < n^2\varepsilon_2$.

Alors le lieu géométrique considéré est situé du côté de la composante ayant la plus petite molécule, une circonstance dont les mélanges d'éthane et d'alcools donnent un exemple. Dans le cas où $\varepsilon_1 = 0$ et $n^2\varepsilon_2 > 0$, on a $x_1 = 0$ et $x_2 = 1 - \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}$. Mais, si $x_1 = 0, v - b = 0$, d'où en même temps $T_1 = 0$, et il y a équilibre entre trois phases à toutes les températures au dessous de T_2. De même la valeur de T_1 serait nulle pour $\varepsilon_2 = 0$ et $\varepsilon_1 > 0$.

On ne doit toutefois pas perdre de vue que, si l'existence d'une pression sous laquelle trois phases peuvent coexister est étroitement liée à l'existence d'un lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, il y a cependant des différences de détail. C'est ainsi que les limites de température, entre lesquelles une coexistence de trois phases peut s'observer, ne sont pas celles que nous avons indiquées par T_1 et T_2. Une raison en est déja l'existence théorique d'équilibres de trois phases *cachés*, mais en outre, l'existence ou l'absence d'un point de plissement caché n'a pas la même signification que l'intersection ou la non-intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. De plus, nous supposons ici que l'existence d'un état liquide est possible à toute température, quelque basse qu'elle soit. L'apparition de l'état solide pourrait évidemment être un empêchement à l'observation de la température que nous avons nommée T_1. C'est ainsi que pour les mélanges d'eau et de phénol on a observé une limite supérieure des températures auxquelles il y a trois

phases coexistantes; mais nous ne savons pas avec certitude s'il y a aussi une limite inférieure, au-dessus du zéro absolu.

Nous passons maintenant à l'examen de quelques propriétés du lieu géométrique des points d'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$; et nous supposerons en premier lieu que ce lieu géométrique est une figure fermée, située toute entière dans la région des volumes plus grands que b.

Mettons

$$(v-b)^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 = x(1-x)\frac{c}{a}v^2$$

sous la forme:

$$v^2\left\{1 - x(1-x)\frac{c}{a}\right\} - 2vb + \left\{b_1{}^2 + x(b_2{}^2 - b_1{}^2)\right\} = 0 \;\ldots\;(\Phi)$$

Le troisième terme du premier membre ne dépend que de la première puissance de x, parce que $b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ peut s'écrire $b_1{}^2 + 2xb_1\frac{db}{dx} + x^2\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ et qu'il faut y ajouter $x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2$. Le troisième terme devient ainsi $b_1{}^2 + \frac{db}{dx}\left(2b_1 + \frac{db}{dx}\right)x$, où $\frac{db}{dx} = b_2 - b_1$. Si nous posons $x(1-x)\frac{c}{a} = A$, l'équation (Φ) devient

$$v^2(1-A) - 2vb + b_1{}^2 + x(b_2{}^2 - b_1{}^2) = 0 \ldots (\Phi')$$

Si nous cherchons les points de cette courbe où la tangente est parallèle à l'axe des x, c. à d. où $\frac{dv}{dx} = 0$, nous trouvons une seconde équation en différentiant (Φ') par rapport à x, v restant constant:

$$-v^2\frac{dA}{dx} - 2v(b_2 - b_1) + b_2{}^2 - b_1{}^2 = 0 \;\ldots\ldots\; (\Phi'')$$

En éliminant v entre (Φ') et (Φ''), nous obtenons une équation en x seul; aux valeurs de x satisfaisant à cette équation résultante, on a $\frac{dv}{dx} = 0$. Mais il y a un autre moyen d'arriver à une équation résultante.

Retranchant x (Φ'') de Φ' on trouve:

$$v^2 \left\{ 1 - A + x \frac{dA}{dx} \right\} - 2vb_1 + b_1{}^2 = 0,$$

et en ajoutant cette dernière équation à (Φ'') il vient:

$$v^2 \left\{ 1 - A - (1-x) \frac{dA}{dx} \right\} - 2vb_2 + b_2{}^2 = 0.$$

Donc

$$\frac{b_1}{v} = 1 \pm \sqrt{\left\{ A - x \frac{dA}{dx} \right\}}$$

et

$$\frac{b_2}{v} = 1 \pm \sqrt{\left\{ A + (1-x) \frac{dA}{dx} \right\}}.$$

Mais $\frac{b_1}{v}$ est certainement plus petit que 1, de sorte que dans l'expression de $\frac{b_1}{v}$ le signe — seul doit être conservé devant le radical. Laissant indécise pour le moment la question de savoir si $v > b_2$ ou $v < b_2$, nous trouvons en divisant $\frac{b_2}{v}$ par $\frac{b_1}{v}$

$$n = \frac{1 \pm \sqrt{\left\{ A + (1-x) \frac{dA}{dx} \right\}}}{1 - \sqrt{\left\{ A - x \frac{dA}{dx} \right\}}}$$

ou

$$n - 1 - n \sqrt{\left\{ A - x \frac{dA}{dx} \right\}} \mp \sqrt{\left\{ A + (1-x) \frac{dA}{dx} \right\}} = 0. \;.\;.\; (\Phi''')$$

Or,

$$A + (1-x) \frac{dA}{dx} = (1-x)^2 \frac{c}{a} \left\{ 1 - \frac{x}{a} \frac{da}{dx} \right\}$$

et

$$A - x \frac{dA}{dx} = x^2 \frac{c}{a} \left(1 + \frac{1-x}{a} \frac{da}{dx} \right)$$

Pour $x = 0$ le premier membre de l'équation (Φ''') devient

$$n - 1 \mp \sqrt{\frac{c}{a_1}}$$

ou

$$n - 1 \mp \frac{n-1}{\sqrt{(1+\varepsilon_1)}};$$

cette expression est donc toujours positive, que l'on prenne le signe — ou le signe $+$, à condition que la grandeur ε_1 soit positive, comme c'est le cas ici. Pour $x = 1$ le premier membre de (Φ''') devient égal à

$$(n - 1) - n\sqrt{\frac{c}{a_2}}$$

ou

$$n - 1 - \frac{n-1}{\sqrt{(1+\varepsilon_2)}}.$$

Cette valeur serait négative si ε_2 était négatif, ainsi que nous le supposerons dans un cas suivant, mais elle est positive si ε_2 est positif, ainsi que nous l'admettons en ce moment. Si le signe de la valeur du premier membre de (Φ''') n'est pas le même pour $x = 0$ que pour $x = 1$, il doit y avoir une valeur de x, comprise entre 0 et 1, qui satisfait à (Φ'''). Mais dans notre cas le premier membre de (Φ''') a le même signe pour $x = 0$ et $x = 1$. Il ne résulte évidemment pas de là que (Φ''') n'a pas de racine entre $x = 0$ et $x = 1$; cette équation pourrait en effet en avoir un nombre pair. L'équation n'a pas de racine, lorsque le lieu géométrique est imaginaire; mais si ce lieu existe, comme c'est le cas lorsque $1 > \frac{\sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$, et que le lieu géométrique soit une figure fermée, il faut qu'il y ait deux racines. Si l'on représente graphiquement la valeur du premier membre de (Φ''') entre $x = 0$ et $x = 1$, la courbe qui représente cette valeur commence et finit par une ordonnée positive. Si la courbe présente des ordonnées négatives, il faut qu'elle ait au moins deux fois une ordonnée nulle, et par conséquent aussi qu'elle passe par un minimum. Donc, s'il y a deux valeurs de x satisfaisant à (Φ'''), il faut que l'équation, que l'on obtient en différentiant (Φ''') par rapport à x, ait une racine.

Or $\frac{d(\Phi''')}{dx}$ est égal à:

$$-\frac{n}{2}\frac{-x\frac{d^2A}{dx^2}}{\sqrt{\left\{A-x\frac{dA}{dx}\right\}}}\mp\frac{1}{2}\frac{(1-x)\frac{d^2A}{dx^2}}{\sqrt{\left\{A+(1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}.$$

Cette expression doit donc s'annuler pour que (Φ''') passe par un minimum.

Elle s'annule si $\frac{d^2A}{dx^2}=0$, ou si

$$\frac{nx}{\sqrt{\left(A-x\frac{dA}{dx}\right)}}=\pm\frac{1-x}{\sqrt{\left\{A+(1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}.$$

Cette dernière condition ne peut être réalisée que si l'on garde le signe $+$ dans le second membre, en rejetant le signe —. Cela signifie que dans l'expression

$$n=\frac{1\pm\sqrt{\left\{A+(1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}}{1-\sqrt{\left\{A-x\frac{dA}{dx}\right\}}}$$

on ne peut prendre que le signe $+$ au numérateur du 2^d membre, c. à d. qu' il faut $\frac{b_2}{v}>1$. La courbe fermée doit donc rester confinée dans la région des volumes plus petits que b_2.

Si nous cherchons la valeur de x qui satisfait à

$$\frac{n^2x^2}{A-x\frac{dA}{dx}}=\frac{(1-x)}{A+(1-x)\frac{dA}{dx}},$$

il faut que (Φ''') soit négatif si l'on y substitue cette valeur de x, puisque nous avons vu que (Φ''') est positif pour $x=0$ et $x=1$. En effet, pour que l'équation $\Phi'''=0$ ait deux racines réelles, il ne suffit pas que Φ''' passe par un minimum, mais il faut encore que ce minimum soit négatif.

Si l'on substitue dans

$$n - 1 - n\sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}} - \sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}$$

la valeur de

$$\sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}} = \frac{nx}{1-x}\sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}},$$

il faut que

$$n - 1 - \frac{n^2x + (1-x)}{1-x}\sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}}$$

soit négatif.

Or la condition exprimant que Φ''' passe par un minimum donne

$$\frac{dA}{dx} = A\frac{(1-x)^2 - n^2x^2}{x(1-x)\{1 - x + n^2x\}}$$

et

$$A + (1-x)\frac{dA}{dx} = A\frac{(1-x)^2}{(1-x+n^2x)x(1-x)} = \frac{c}{a}\frac{(1-x)^2}{1-x+n^2x}.$$

Il faut donc que

$$(n-1) - \sqrt{\frac{c}{a}\{1 - x + n^2x\}}$$

soit négatif.

Si nous écrivons $a = a_1(1-x) + a_2x - cx(1-x)$, $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$ et $\frac{a_2}{c} = n^2\frac{1+\varepsilon_2}{(n-1)^2}$, il faut que

$$(n-1) - (n-1)\sqrt{\frac{1 - x + n^2x}{(1-x)(1+\varepsilon_1) + xn^2(1+\varepsilon_2) - (n-1)^2x(1-x)}}$$

soit négatif. Tel sera le cas si le numérateur de l'expression sous le radical est plus grand que le dénominateur, ou si

$$(1-x)(1+\varepsilon_1) + n^2x(1+\varepsilon_2) - (n-1)^2x(1-x) < 1 - x + n^2x$$

ou

$$(1-x)\varepsilon_1 + n^2x\varepsilon_2 - (n-1)^2x(1-x) < 0$$

ou

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 < 0.$$

Les valeurs extrêmes de x pour la courbe fermée sont données par l'équation

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 = 0.$$

Si le premier membre de cette équation est négatif, les valeurs de x satisfaisant à la même condition sont plus rapprochées, ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

La condition que Φ''' ait un minimum négatif a été ramenée à la forme

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} - x\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\} + x^2 = -\Delta,$$

Δ étant une grandeur positive. Pour qu'il en soit ainsi pour des valeurs réelles de x (ε_1 et ε_2 étant positifs) il faut

$$\left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}^2 > \frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}$$

ou

$$1 - \frac{\sqrt{\varepsilon_1} + x\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1} > 0.$$

Cette condition est remplie si les points, dont ε_1 et ε_2 sont les coordonnées, sont situés dans le domaine pour lequel le lieu géométrique considéré est une courbe fermée.

Ce que nous avons montré jusqu' ici se résume comme suit. De $(\Phi''') = 0$ nous avons déduit $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$ et nous avons cherché la condition pour que Φ''' devienne négatif par substitution de $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$. A vrai dire, il faudrait encore prouver que $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$ a des racines réelles, et de plus que la valeur de ces racines est d'accord avec le résultat obtenu. A cet effet nous allons examiner ce qui s'en déduit au sujet de

la valeur de x, qui satisfait à l'équation précédemment tirée de $\frac{d\Phi'''}{dx} = 0$, savoir

$$\frac{dA}{dx} = A \frac{(1-x)^2 - n^2x^2}{x(1-x)[1-x+n^2x]}.$$

Comme $\frac{dA}{dx} = \frac{c[a_1(1-x)^2 - a_2x^2]}{a^2}$ et $A = \frac{cx(1-x)}{a^2}$, nous trouvons après réduction

$$\frac{-a_1n^2 + a_2}{c} = (1-x)^2 - n^2x^2$$

ou

$$\frac{n^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(n-1)^2} = (1-x)^2 - n^2x^2.$$

Pour x compris entre 0 et 1 le second membre de cette équation a une valeur qui diminue continuellement et qui est comprise entre 1 et $-n^2$. Il y aura donc une racine si $\frac{n^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(n-1)^2} < 1$ et $> -n^2$, ou bien si

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 - \left(\frac{n-1}{n}\right)^2$$

et

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 + (n-1)^2.$$

Traçons par les points P et Q deux droites, inclinées à 45° sur les axes; $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 + (n-1)^2$ et $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 - \frac{(n-1)^2}{x^2}$ signifient que pour tous les points compris entre ces deux droites $\frac{dA}{dx} = 0$ a une racine réelle comprise entre $x = 0$ et $x = 1$. Si nous nous bornons à considérer des valeurs positives de ε_1 et ε_2, cet espace comprend une très grande partie de la première parabole, et de plus l'espace compris entre la parabole et les axes, que j'indiquerai par OPQ. Si nous posons $(1-x)^2 = \frac{n^2\varepsilon_2 + k}{(n-1)^2}$ et $n^2x^2 = \frac{n^2\varepsilon_1 + k}{(n-1)^2}$, ces deux équations conviendront à la valeur de x de la racine, moyennant une détermination convenable de k. Comme $(1-x) + x = 1$, la condition pour la détermination de k peut être mise sous la forme

$$\frac{n\sqrt{\left(\varepsilon_2+\frac{k}{n^2}\right)}}{n-1}+\frac{\sqrt{\varepsilon_1+\frac{k}{n^2}}}{n-1}=1.$$

Si pour le mélange binaire ε_1 et ε_2 étaient tels que

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}+\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}=1,$$

le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ serait situé sur la parabole et tout le lieu géométrique se réduirait à un point. Mais on trouve alors que pour la racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx}=0$ la grandeur k doit être nulle, et que la valeur de x pour cette racine coïncide avec le point où tout le lieu géométrique s'est concentré. Si ε_1 et ε_2 ont une valeur telle, que $\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}+\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}=1$, le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ est situé dans l'espace OPQ, et il existe un lieu géométrique entre deux valeurs x_1 et x_2. Si alors nous augmentons ε_1 et ε_2 tous deux de $\frac{k}{n^2}$, ce nombre peut être choisi de telle sorte qu'il soit satisfait à $\frac{d(\Phi''')}{dx}=0$, donc à

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2+\frac{k}{n^2}}}{n-1}+\frac{\sqrt{\varepsilon_1+\frac{k}{n^2}}}{n-1}=1.$$

L'augmentation de ε_1 et ε_2 d'une même quantité signifie évidemment un déplacement du point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ dans une direction, qui fait un angle de 45° avec les axes, et cela d'une quantité telle, que la projection du déplacement sur chacun des axes est égal à $\frac{k}{n^2}$. Nous supposons que k soit positif. Nous trouvons donc la valeur de k en prenant n^2 fois la quantité dont les projections du point doivent être augmentées dans la direction en question, pour que le point vienne se placer sur la parabole. Si le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ est en OPQ, k est positif. Mais pour des points à l'intérieur de la parabole k est négatif. Mais comme, dans le cas où le lieu géométrique fermé existe, le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ doit être situé dans la région OPQ, nous avons affaire uniquement à des valeurs positives de k.

Nous avons donc $x > \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1 - x > \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$; et, comme les valeurs de x aux points du lieu géométrique satisfont à l'équation

$$\frac{\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}}{x} + \frac{\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}}{1-x} = 1,$$

nous trouvons en substituant $x > \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1 - x > \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$

$$\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1} + \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1} < 1,$$

une relation qui convient aux points de l'espace OPQ, au-dessus de la parabole.

Mais nous avons encore à faire une remarque relative à l'équation, qui détermine la valeur de x pour les points, où $\frac{dv}{dx} = 0$ pour la courbe fermée. Nous avons trouvé pour cette équation (Φ''') la forme suivante:

$$n - 1 - n\sqrt{\left\{A - x\frac{dA}{dx}\right\}} \mp \sqrt{\left\{A + (1-x)\frac{dA}{dx}\right\}} = 0$$

ou

$$(n-1) - nx\sqrt{\frac{c}{a}\left\{1 + \frac{1-x}{a}\frac{da}{dx}\right\}} \mp (1-x)\sqrt{\frac{c}{a}\left\{1 - \frac{x}{a}\frac{da}{dx}\right\}} = 0.$$

Si nous cherchons les valeurs de $\frac{a + (1-x)\frac{da}{dx}}{a}$ et $\frac{a - x\frac{da}{dx}}{a}$, nous trouvons $\frac{a_2 - c(1-x)^2}{a}$ et $\frac{a_1 - cx^2}{a}$. Ces grandeurs doivent être positives, parce qu'elles interviennent sous le radical. Cette circonstance limite les valeurs de x, pour lesquelles $\frac{dv}{dx}$ peut s'annuller. Si $a_2 > c$, la première des valeurs mentionnées est positive pour toutes les valeurs de x, depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$. La grandeur $\frac{a_2}{c}$ est égale à $\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$

et donc certainement plus grande que 1 pour des valeurs positives de ε_2. La grandeur $a_1 - cx^2$ est positive, aussi longtemps que $x^2 < \frac{a_1}{c}$ et négative pour $x^2 > \frac{a_1}{c}$. Si $\frac{a_1}{c} < 1$, les valeurs de x voisines de 1 ne peuvent donc pas se présenter. Or, tel sera le cas si $1 > \frac{a_1}{c}$, ou $1 > \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$, ou $n^2 - 2n > \varepsilon_1$. Si l'on représente par x_g la plus grande valeur de x pour laquelle on peut encore avoir $\frac{dv}{dx} = 0$, on a $1 + \varepsilon_1 = x_g{}^2 (n-1)^2$, et cette valeur de ε_1 doit être positive.

Nous allons montrer maintenant que le minimum de (Φ''') ne peut pas être donné par le second facteur de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$, c. à d. par $\frac{d^2A}{dx^2} = 0$; et en même temps nous démontrerons ce théorème, que $\frac{dv}{dx} = 0$ ne peut se présenter qu'à des volumes plus petits que b_2. La grandeur $A = \frac{x(1-x)c}{a}$ commence par être nulle pour $x = 0$, et elle finit par être nulle pour $x = 1$. Elle passe donc par un maximum et de $\frac{dA}{dx} = \frac{c\,[a_1(1-x)^2 - a_2x^2]}{a^2}$ on déduit que ce maximum se présente pour $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$. En cet endroit $\frac{d^2A}{dx^2} < 0$ et l'on serait tenté de penser qu'il doit en être ainsi dans toute l'étendue entre $x = 0$ et $x = 1$. Il n'en est pas ainsi pourtant. Il y a des cas où la courbe représentative de A offre un point d'inflexion pour une certaine valeur de x, et pour des valeurs de x plus grandes $\frac{d^2A}{dx^2}$ est positif. En calculant la valeur de $\frac{d^2A}{dx^2}$ on trouve qu'elle peut se mettre sous la forme

$$\frac{d^2A}{dx^2} = -\frac{2c}{a^3}\left\{a_1a_2 - c\,[a_1(1-x)^3 + a_2x^3]\right\}.$$

Il s'agit donc de savoir si l'expression entre accolades peut s'annuler. Pour $x = 0$ elle se réduit à $a_1\,[a_2 - c]$ et, comme $\frac{a^2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$,

pour ε_2 positif la valeur de $a_2 - c$ sera certainement positive. Donc, pour $x = 0$ on a $\frac{d^2A}{dx^2} < 0$. Pour $x = 1$ cette grandeur devient $a_2 (a_1 - c)$ et, comme $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$, donc $\frac{a_1}{c} - 1 = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} - 1$, pour de petites valeurs de ε_1 et de grandes valeurs de n elle pourra devenir négative. Il en sera ainsi dès que $\varepsilon_1 < n^2 - 2n$. Il y a alors une valeur de x pour laquelle $\frac{d^2A}{dx^2}$ change de signe. Or, nous venons de voir que, si $\varepsilon_1 < n^2 - 2n$, la valeur de Φ''' n'est pas réelle sur toute l'étendue de $x = 0$ à $x = 1$. Il s'agit donc de savoir laquelle des deux valeurs de x est plus grande, celle pour laquelle Φ''' devient imaginaire, ou celle pour laquelle $\frac{d^2A}{dx^2}$ s'annulle. C'est là une question que l'on peut immédiatement trancher; il suffit de substituer dans $\frac{d^2A}{dx^2}$ la valeur limite pour laquelle Φ''' est réel, c. à d. $x_g = \sqrt{\frac{a_1}{c}}$. On trouve alors

$$\frac{d^2A}{dx^2} = -2\frac{c^3}{a^3}\left\{\frac{a_1}{c}\frac{a_2}{c} - \left[\frac{a_1}{c}(1-x)^3 + \frac{a_2}{c}x^3\right]\right\} =$$

$$= -2\frac{c^3}{a^3}\left\{x_g{}^2\frac{a^2}{c} - x_g{}^2(1-x_g)^2 - x_g\frac{a_1}{c}\right\}$$

ou

$$\frac{d^2A}{dx^2} = -\frac{2c^3}{a^3}x_g{}^2(1-x_g)\left\{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)\right\}.$$

Comme $\frac{a_2}{c} > 1$ et a fortiori $> 1 - x_g$, $\frac{d^2A}{dx^2}$ est encore négatif.

Enfin, en introduisant les valeurs trouvées on peut encore vérifier que, si la valeur de la fonction Φ''' n'est pas réelle de $x = 0$ à $x = 1$, et que par conséquent la conclusion relative au minimum négatif de cette fonction ne puisse plus être considérée comme démontrée, il y a néanmoins encore une racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$, qui correspond à une valeur x plus petite que x_g, et qui a donc pour Φ''' la même signification que tantôt.

La racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$ est déterminée par l'équation:

$$\frac{a_2 - n^2 a_1}{c} = (1-x)^2 - n^2 x^2 \text{ (voir p. 414).}$$

Posant $\frac{a_1}{c} = x_g{}^2$ on a donc aussi

$$\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2 = (1-x)^2 - (1-x_g)^2 + n^2 (x_g{}^2 - x^2)$$

ou

$$\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2 = (x_g - x) \left\{ 2 + (n^2-1)(x_g + x) \right\};$$

et comme $\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2$ est positif, il faut donc aussi que $(x_g - x)$ soit positif, c. à d. que la racine de $\frac{d(\Phi''')}{dx} = 0$ correspond à une valeur de x plus petite que celle de la limite réelle de Φ'''. A cette limite $\Phi''' = 0$. Pour $x = 0$ Φ''' est positif; en son minimum intermédiaire Φ''' est donc négatif.

La relation $\Phi''' = 0$, qui fournit la valeur de x aux points où $\frac{dv}{dx}$ s'annulle sur la courbe fermée, est aussi vérifiée par la valeur de x au point où la courbe fermée se réduit à un seul point. Pour le démontrer, nous n'avons qu' à poser dans:

$$(n-1) - nx\frac{c}{a}(1-x)\sqrt{\left[\frac{a_2}{c(1-x)^2} - 1\right]} - (1-x)\frac{xc}{a}\sqrt{\frac{a_2}{cx^2} - 1} = 0$$

$x = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $(1-x) = \frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$; on trouve alors que l'égalité est satisfaite. Nous ne gardons ici que le signe —, conformément à notre conclusion, que pour la courbe toute entière $v < b_2$. Et que le point isolé, où toute la courbe se concentre, satisfait aussi à $\frac{dv}{dx} = 0$, cela résulte de cette circonstance, qu'en un tel point $\frac{dv}{dx}$ à une valeur quelconque. La grandeur $\frac{a}{cx(1-x)} = \frac{1}{A}$ est égale à

$$\frac{a_1(1-x)+a_2x-cx(1-x)}{cx(1-x)}=\frac{a_1}{cx}+\frac{a_2}{c(1-x)}-1=$$
$$=\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)\sqrt{\varepsilon_1}}+\frac{n(1+\varepsilon_2)}{(n-1)\sqrt{\varepsilon_2}}-1$$

ou

$$\frac{a}{cx(1-x)}=\frac{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}+\frac{n}{\sqrt{\varepsilon_2}}}{n-1}.$$

Puis $\sqrt{\frac{a_2}{c(1-x)^2}-1}=\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_2}}$ et $\sqrt{\frac{a^2}{cx^2}-1}=\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_1}}$.

En substituant ces valeurs on trouve:

$$(n-1)-\frac{(n-1)}{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}+\frac{n}{\sqrt{\varepsilon_2}}}\left[\frac{n}{\sqrt{\varepsilon_2}}+\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}\right]=0.$$

Mettons l'équation de la courbe fermée sous la forme suivante:

$$\left(\frac{v}{b}\right)^2(1-A)-2\frac{v}{b}+(1+B)=0,$$

où B remplace l'expression

$$\frac{\left(\frac{db}{dx}\right)^2 x(1-x)}{b^2}=\frac{(n-1)^2x(1-x)}{(1-x)^2+2nx(1-x)+n^2x^2}.$$

Cherchons les points de cette courbe où $\frac{d\frac{v}{b}}{dx}=0$. Pour la branche située du côté des petits volumes un tel point se trouve à droite de celui pour lequel $\frac{dv}{dx}=0$; pour la branche passant par les grands volumes ce point est à gauche. En différentiant par rapport à x, $\frac{v}{b}$ restant constant, l'équation de la courbe sous sa dernière forme, nous trouvons la condition:

$$-\left(\frac{v}{b}\right)^2 \frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} = 0,$$

ou

$$\frac{v}{b} = + \frac{\sqrt{\frac{dB}{dx}}}{\sqrt{\frac{dA}{dx}}},$$

d'où résulte que pour de tels points $\frac{dA}{dx}$ et $\frac{dB}{dx}$ doivent avoir le même signe. Or $\frac{dA}{dx} = \frac{c\,\{a_1\,(1-x)^2 - a_2\,x^2\}}{a^2}$ et pour $\frac{dB}{dx}$ nous trouvons la valeur $\frac{(n-1)^2\,\{(1-x)^2 - n^2x^2\}}{(1-x+nx)^4}$. Donc $\frac{x}{1-x} \lesseqgtr \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$ va de pair avec $\frac{x}{1-x} \lesseqgtr \frac{1}{n}$; c. à d. que l'on a simultanément $\frac{x}{1-x} \lesseqgtr \frac{1}{n}$ et $\frac{x}{1-x} \lesseqgtr \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}}$. Nous trouvons la condition qui détermine si $\frac{dB}{dx}$ et $\frac{dA}{dx}$ sont positifs ou négatifs, en substituant dans l'équation de la courbe la valeur trouvée pour $\frac{v}{b}$. Mettant cette équation sous la forme:

$$\left(\frac{v}{b} - 1\right)^2 = A\left(\frac{v}{b}\right)^2 - B,$$

nous trouvons

$$\left(\sqrt{\frac{\frac{dB}{dx}}{\frac{dA}{dx}}} - 1\right) = + \sqrt{\frac{A\frac{dB}{dx} - B}{\frac{dA}{dx}}}.$$

ou

$$\left(\sqrt{\frac{\frac{dB}{dx}}{\frac{dA}{dx}}} - 1\right) = \sqrt{\frac{A^2}{\frac{dA}{dx}} \frac{d\left(\frac{B}{A}\right)}{dx}}.$$

Et comme $\frac{B}{A} = \frac{(b_2 - b_1)^2}{c} \frac{a}{b^2}$ et $\frac{a}{b^2} = 27\,p_k$, on voit que $\frac{dA}{dx}$ et $\frac{dB}{dx}$

ont le même signe que $\frac{dp_k}{dx}$. Si donc $\frac{a_2}{b_2{}^2} > \frac{a_1}{b_1{}^2}$, ou $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, $\frac{dA}{dx}$ et $\frac{dB}{dx}$ sont positifs; ils sont négatifs dans le cas contraire. La droite qui dans la fig. 36 est bissectrice de l'angle des axes, ou qui dans la fig. 37 relie O' à O, établit la séparation entre $\varepsilon_2 \gtrless \varepsilon_1$. Pour $\frac{dp_k}{dx} > 0$ on a $p_{k_2} > p_{k_1}$, ou $\frac{a_2}{b_2{}^2} > \frac{a_1}{b_1{}^2}$ et $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$; il en est ainsi pour tous les points situés à droite de cette ligne; pour les points à gauche c'est le contraire qui a lieu. Pour les points situés sur la ligne même on a $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ ou $\frac{dp_k}{dx} = 0$; mais alors on a aussi $\frac{dA}{dx} = \frac{dB}{dx} = 0$, donc $\frac{x}{1-x} = \frac{1}{n}$, ou, ce qui revient au même, $\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} = \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}}$.

Mais, ainsi qu'on l'a déja vu plus haut, cela exige que dans la formule $a_{12}{}^2 = l^2 a_1 a_2$ la valeur de l^2 soit plus grande que 1. Pour $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ on a $l^2 n^2 (1+\varepsilon_1)^2 = \left[n + \frac{1+n^2}{2}\varepsilon_1\right]^2$ ou $ln(1+\varepsilon_1) = n + \frac{1+n^2}{2}\varepsilon_1$. Nous avons alors

$$l = \frac{1 + \frac{1+n^2}{2n}\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1}$$

ou

$$l - 1 = \frac{(n-1)^2}{2n(1+\varepsilon_1)}\varepsilon_1.$$

Pour l'espace OPQ, en dessous de la parabole,

$$(1+n)\sqrt{\varepsilon_1} \leqq n - 1,$$

de sorte que ε_1 peut atteindre comme plus grande valeur $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, donc $(l-1)_{max} = \frac{(n-1)^4}{4n(n^2+1)}$. Lorsque n n'est pas très grand, $l-1$ est petit. Ainsi p. ex. si $n=2$, $l-1 = \frac{1}{40}$; si $n=3$, $l-1 = \frac{2}{15}$.

Mais pour de grandes valeurs de n il n'en est plus ainsi. Toutefois, en aucun cas nous n'avons à craindre que l devienne assez grand pour que l'on ait $a_1 + a_2 - 2a_{12} < 0$. Afin que $c > 0$, il faudrait

$$2a_{12} < a_1 + a_2$$

ou

$$2l \sqrt{a_1 a_2} < a_1 + a_2$$

ou

$$2l < \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} + \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$$

ou

$$2l < \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}} + n\sqrt{\frac{1+\varepsilon_2}{1+\varepsilon_1}},$$

ce qui, dans notre cas, s'exprime

$$2l < n + \frac{1}{n}$$

ou

$$(l-1) < \frac{(n-1)^2}{2n}.$$

Or

$$l - 1 = \frac{(n-1)^2}{2n} - \frac{\varepsilon_1}{1+\varepsilon_1};$$

de sorte que $(l-1)_{max}$ reste au-dessous de la valeur qui rendrait $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ égal à 0.

En discutant la possibilité de l'existence de valeurs de $v > b_2$, dans le cas où le lieu géométrique des points d'intersection des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ est une courbe fermée, nous avons examiné le cas où l'équation $(\Phi''') = 0$ (p. 409) n'a pas de racines réelles entre $x = 0$ et $x = 1$. Nous avons mis alors cette équation sous la forme suivante:

$$n - 1 - nx\sqrt{\frac{c}{a}\frac{a_2 - c(1-x)^2}{a}} \mp (1-x)\sqrt{\frac{c}{a}\frac{a_1 - cx^2}{a}} = 0,$$

et nous avons montré que, si $n > 2$, la valeur de $a_1 - cx^2$ peut devenir négative pour de grandes valeurs de x. La valeur limite de x est alors $x_g = \sqrt{\frac{a_1}{c}}$. Nous avons remarqué à ce propos que, dans le cas où il

existe une telle valeur limite de x, notre conclusion relative à une valeur minima négative de Φ''' ne peut plus être considérée comme démontrée; mais en même il est à remarquer que dans ces conditions la démonstration du théorème que $v < b_2$ perd également sa valeur. En effet, si la substitution de $x = x_g$ rend positif le premier membre de (Φ'''), alors que, comme nous l'avons vu plus haut, ce premier membre est positif pour $x = 0$, il faut qu'il y ait une valeur de x satisfaisant à $(\Phi''') = 0$, aussi bien sur la branche où le troisième terme de Φ''' est négatif que sur celle où ce terme est positif. Il n'est donc pas nécessaire que (Φ''') passe par un minimum, et la raison pour laquelle le troisième terme serait positif n'existe plus, de sorte qu'il n'est plus nécessaire que l'on ait $v < b_2$.

Cherchons quelle est dans ce cas la condition pour que

$$n - 1 - nx_g \frac{\sqrt{\{a_2 - c\,(1-x_g)^2\}}}{a} < 0$$

ou

$$\frac{n-1}{n} < \frac{x_g \sqrt{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2}}{\frac{a}{c}}.$$

Posons à cet effet

$$\frac{a}{c} = \frac{a_1}{c}(1-x_g) + \frac{a_2 x_g}{c} - x_g(1-x_g)$$

ou

$$\frac{a}{c} = x^2_g(1-x_g) + \frac{a_2 x_g}{c} - x_g(1-x_g)$$

ou encore

$$\frac{a}{c} = x_g \left\{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2\right\}.$$

La condition devient alors

$$\frac{n-1}{n} < \frac{1}{\sqrt{\left\{\frac{a_2}{c} - (1-x_g)\right\}}}$$

ou

$$\frac{a_2}{c} - (1-x_g)^2 < \frac{n^2}{(n-1)^2}$$

ou

$$\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}-(1-x_g)^2<\frac{n^2}{(n-1)^2}$$

ou

$$\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}-(1-x_g)^2<0$$

ou

$$\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}<1-x_g .$$

Tenant compte de ce que $x_g=\sqrt{\frac{a_1}{c}}=\frac{\sqrt{1+\varepsilon_1}}{n-1}$, nous obtenons la condition :

$$(n-1)>\sqrt{1+\varepsilon_1}+n\sqrt{\varepsilon_2}.$$

Avant d'examiner la signification de cette condition, je ferai remarques que nous aurions pu arriver à ce résultat d'une manière moins compliquée.

Substituons directement la valeur $v=b_2$ dans l'équation de la courbe fermée, et cherchons quelle est alors la valeur de x qui satisfait à l'équation. Si $v=b_2$, on a $v-b=(b_2-b_1)(1-x)$ et $v^2=b_2{}^2$. L'équation α (p. 390) devient alors

$$\frac{(n-1)^2}{n^2}(1-x)=\frac{cx(1-x)}{a}$$

ou

$$\frac{(n-1)^2}{n^2x}=\frac{c}{a}=\frac{1}{\frac{a_1}{c}(1-x)+\frac{a_2}{c}x-x(1-x)}$$

ou

$$\frac{1}{n^2x}=\frac{1}{(1+\varepsilon_1)(1-x)+n^2(1+\varepsilon_2)x-x(1-x)(n-1)^2};$$

et nous trouvons comme condition pour le calcul de la valeur de x pour laquelle $v=b_2$:

$$\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}(1-x)+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}x-x(1-x)=0$$

ou

$$x^2-x\left\{1+\frac{1+\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}+\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}=0\ .\ .\ .\qquad(\beta)$$

Comme $1+\varepsilon_1$ doit être certainement positif, puisqu'on ne saurait se figurer une valeur négative de a_1, nous voyons que, si l'équation (β) a des racines réelles, il faut qu'elle en ait deux pour des valeurs positives de x, et cela dans tous les cas, même si ε_1 et ε_2 étaient négatifs. La condition de réalité est

$$1+\frac{1+\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}>\frac{2\sqrt{1+\varepsilon_1}}{n-1}$$

ou

$$1-\frac{\sqrt{(1+\varepsilon_1)}}{n-1}>\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}.$$

ce qui est la condition trouvée ci-dessus.

Si de nouveau nous représentons graphiquement dans un système d'axes ε_1 et ε_2 la condition de possibilité de $v>b_2$, nous obtenons une parabole, la même que dans la fig. 36 de la page 394, mais déplacée dans le sens de l'axe ε_1 d'une quantité $=1$ vers le bas. Nous ne dessinerons pas cette parabole, mais nous nous figurerons les points d'intersection P'' et Q'' avec l'axe ε_1 et une droite $\varepsilon_1=-1$. Pour que la condition $v>b_2$ soit remplie, il faut que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit situé à l'intérieur de l'espace que j'appellerai $O''\,P''\,Q''$. Mais, pour que la figure fermée soit possible, il faut que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit placé dans l'espace $O\,P\,Q$, — et dans les deux cas au dessous de la parabole correspondante. Or cela n'est possible que si les deux domaines se recouvrent au moins au partie. Cela exige $(n-1)^2>1$, ou $n>2$. Les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ qui donnent une courbe fermée pour laquelle $v>b_2$ entre deux valeurs de x sont donc confinées dans un espace plus petit, limité encore une fois par les axes et une parabole. Dans ce cas la parabole touche l'axe ε_1 à une distance $n\,(n-2)$ de l'origine, mais coupe l'axe ε_2 à une distance $\frac{n(n-2)}{n^2}=\frac{n-2}{n}$. La condition pour que les deux valeurs de x, pour lesquelles $v=b_2$, coïncident et que la courbe fermée soit tangente à la droite $v=b_2$ est donc celle-ci, que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit placé sur cette parabole. Alors $x=\sqrt{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}}$ et $1-x=\frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$. Si l'on compare cette valeur de x avec celle que nous avons nommée x_g, on remarque que x_g est non seulement la plus grande valeur de x pour laquelle $\frac{dv}{dx}=0$ sur la courbe fermée, mais encore la valeur de x au

point où la courbe fermée touche la droite $v = b_2$. S'il y a des volumes plus grands que b_2, le volume le plus grand correspond à une valeur de x plus petite que x_g.

Examinons de plus près l'espace commun à OPQ et $O''P''Q''$, où le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ doit être situé pour que la condition $v > b_2$ soit satisfaite. Pour une valeur très grande de n cet espace sera très grand dans la direction de l'axe ε_1, mais dans la direction de l'axe ε_2 il reste limité à une valeur $1 - \frac{2}{n}$, donc inférieure à l'unité. Or, nous pouvons indiquer par une simple construction une règle pour trouver la situation des points $(\varepsilon_1, \varepsilon)$, satisfaisant à la condition que la portion, découpée de la droite $v = b_2$ par la courbe fermée, ait une valeur déterminée.

Il résulte de l'equation (β) de la p. 425 que

$$2x = 1 + \frac{1+\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2} \pm \sqrt{\left\{\left[\frac{1+\varepsilon_1-n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right]^2 - 4\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\right\}}.$$

Si l'on représente par x_2 la plus grande valeur de x et par x_1 la plus petite, on a

$$(x_2 - x_1)^2 = \left[1 + \frac{1+\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right]^2 - 4\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$$

ou

$$2\sqrt{\left\{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4}\right\}} = 1 + \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4} - n^2\left\{\frac{\varepsilon_2}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4n^2}\right\}$$

ou encore

$$1 - \sqrt{\left[\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4}\right]} = n\sqrt{\left[\frac{\varepsilon_2}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4n^2}\right]}$$

Les points pour lesquels $x_2 - x_1$ a la même valeur sont donc situés de nouveau sur une parabole, ayant la même forme que celle de la fig. 36; mais maintenant elle a subi deux déplacements.

Le premier déplacement est celui par lequel tous les points de la parabole sont abaissés d'une quantité $= 1$ dans le sens de l'axe ε_1, et par lequel cette parabole devient la limite supérieure de l'espace qui nous occupe en ce moment. Quant au second déplacement, il a lieu

dans le sens de l'axe de la parabole. Ce second déplacement doit avoir une grandeur telle, qu'on puisse le considérer comme résultant d'un déplacement $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}(n-1)^2$ dans le sens des ε_1 négatifs et d'un déplacement $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}\frac{(n-1)^2}{n^2}$ dans le sens des ε_2 négatifs. A mesure que $x_2 - x_1$ augmente, le second déplacement devient donc de plus en plus important; mais, lorsque le déplacement est devenu tel que la parabole n'a plus aucun point dans l'espace primitif OPQ, nous avons dejà dépassé la grandeur possible de $x_2 - x_1$. Les limites de $x_2 - x_1$ sont donc d'un côté 0, de l'autre côté $1 - \frac{1}{n-1} = \frac{n-2}{n-1}$. Cette valeur maxima de $x_2 - x_1$, qui est elle-même nulle pour $n = 2$, se rapproche de 1 à mesure que n augmente. Voici une autre façon d'exprimer ce qui précède. Si nous avons un point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ dans l'espace commun à OPQ et $O''P''Q''$, la courbe fermée présente des volumes plus grands que b_2; si l'on déplace ce point dans la direction de l'axe de la parabole, jusqu'à ce qu'il rencontre la première parabole déplacée, la projection du déplacement sur l'axe ε_1 donne la valeur de $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}(n-1)^2$ et la projection sur l'axe ε_2 la valeur de $\frac{(x_2 - x_1)^2}{4}\frac{(n-1)^2}{n^2}$. La longueur de la droite tracée par le point donné, dans la direction de l'axe de la parabole, jusqu'à ce qu'elle rencontre la seconde parabole, fait donc connaître la grandeur de $(x_2 - x_1)^2$; nous pouvons ajouter à cela que cette même ligne, prolongée en sens contraire, donc en-dessous du point donné, nous apprend quelle est la valeur de x moyenne entre x_1 et x_2. Si le prolongement de cette ligne passe par le point $\varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_1 = -1$, la moyenne de x_1 et x_2 correspond précisément $x = \frac{1}{2}$. Si cette droite coupe l'axe ε_1 au-dessous de $\varepsilon_1 = -1$, on a $\frac{x_1 + x_2}{2} < \frac{1}{2}$ et inversement. On déduit notamment de (β)

$$x_1 + x_2 = 1 + \frac{1 + \varepsilon_1 - x^2\varepsilon_2}{(n-1)^2},$$

d'où, posant $\frac{x_1 + x_2}{2} = x_m$,

$$1 - 2x_m = -\frac{1 + \varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

Pour une valeur donnée de x_m cela représente une droite, dont la direction est donnée par $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = n^2$. Cette droite coupe l'axe ε_1 en un point $\varepsilon_1 + 1 = -(n-1)^2(1-2x_m)$; cette formule exprime la régle donnée.

De pareilles règles peuvent être données pour la dimension et la situation de la courbe fermée elle-même, — et pour la connaissance exacte des propriétés de cette courbe de telles règles ne sont pas sans importance. C'est ainsi que l'équation (β') de la page 392 conduit à

$$(x_2-x_1)^2 = \left\{1 + \frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\right\}^2 - \frac{4\,\varepsilon_1}{(n-1)^2},$$

où x_1 et x_2 représentent les valeurs de x qui comprennent la courbe. Comme il en résulte que

$$1 - \sqrt{\left\{\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4}\right\}} = n\sqrt{\left\{\frac{\varepsilon_2}{(n-1)^2} + \frac{(x_2-x_1)^2}{4n^2}\right\}},$$

on voit que le lieu géométrique des points ε_1 et ε_2, pour lesquels la courbe fermée a la même largeur, est encore une fois la parabole *OPQ*, mais déplacée en sens contraire de l'axe d'une quantité telle, que la projection sur l'axe ε_1 est égale à $(n-1)^2\,\frac{(x_2-x_1)^2}{4}$. Pour les points de *OPQ* même la largeur est égale à 0, et pour l'origine, où ε_1 et ε_2 sont nuls, tandis que $x_2-x_1 = 1$, la courbe occupe toute la largeur. La diminution des valeurs de ε_1 et ε_2, obtenue par un déplacement en sens contraire de l'axe de la parabole, favorise donc l'intersection de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, et contribue à la non-miscibilité. Nous trouvons de même, en représentant par x_m la valeur de $\frac{x_1 + x_2}{2}$:

$$1 - 2x_m = -\frac{\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}.$$

Si l'on mène donc par l'origine une droite parallèle à l'axe de la parabole, cette droite forme la limite entre les points pour les-

quels $x_m \gtrless \frac{1}{2}$. Aux points où $\varepsilon_1 > n^2\varepsilon_2$, on a $x_m > \frac{1}{2}$ et inversement.

Voici encore une dernière propriété. L'equation (β'), qui fait connaître la valeur de x appartenant à un système donné de valeurs de ε_1 et ε_2, peut encore s'écrire:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 1.$$

Si $x = x_1$ pour une de ces valeurs limites, cette équation devient

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x_1} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x_1} = 1.$$

Or, x_1 restant constant, cette dernière équation exprime que les points (ε_1, ε_2) sont placés en ligne droite. Cette droite doit contenir le point pour lequel non seulement l'une des valeurs limites est égale à x_1, mais encore l'autre, de sorte que les deux valeurs de x se confondent. On a dans ce cas $x_1 = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1 - x_1 = \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$. En substituant ces valeurs dans l'équation de la droite, nous retrouvons la relation limite entre ε_1 en ε_2, en d'autres termes l'équation de la parabole. Cette droite est donc une tangente à la parabole, et elle la touche au point où la seconde valeur limite de x, ou x_2, se confond avec x_1. De là la règle suivante. Si dans l'espace OPQ on trace une tangente à la parabole, cette tangente contient tous les points (ε_1, ε_2) pour lesquels une des valeurs limites est égale à la valeur de x au point de contact. Si l'on trace une seconde tangente à la parabole, le point d'intersection avec la premiere tangente présente cette propriété, que les valeurs de x_1 et x_2 qui s'y rapportent sont les valeurs de x aux deux points de contact. Une tangente étant tracée, on peut mener par tous les points de cette droite, situés à gauche du point de contact, donc par tous les points pour lesquels ε_2 est plus petit et ε_1 plus grand qu'au point de contact, des tangentes vers des points où ε_1 est plus grand, donc $x_2 > x_1$ et inversement. Si l'on veut indiquer quelle est la partie de l'espace OPQ au-dessous de la parabole dans laquelle sont situés les points, pour lesquels les valeurs de ε_1 et ε_2 sont tels, que la courbe fermée toute entière reste confinée dans des valeurs de $x > \frac{1}{2}$ ou des valeurs $< \frac{1}{2}$, on doit

commencer par chercher le point de la parabole où $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$. C'est le point pour lequel $\varepsilon_1 = n^2\varepsilon_2$; ce point est donc placé sur la droite parallèle à l'axe de la parabole, menée par l'origine. Ce point étant trouvé, on mène la tangente à la parabole. Cette tangente découpe de l'axe ε_1 une portion dont la longueur $= \frac{(n-1)^2}{2}$ et de l'axe ε_2 une portion $\frac{(n-1)^2}{2n^2}$. Cette tangente est donc parallèle à la droite PQ de la fig. 36, et elle découpe des axes des portions égales à $\frac{OP}{2}$ et $\frac{OQ}{2}$. Elle partage l'espace OPQ, au-dessous de la parabole, en 3 parties, savoir celle qui est située au-dessous d'elle-même et deux autres au-dessus, bornées par la parabole et l'un des axes. Parmi ces deux parties, celle de droite contient les points pour lesquels la courbe fermée reste dans des valeurs de $x < \frac{1}{2}$. Pour la partie de gauche c'est le contraire qui a lieu.

D'après ce résultat, les deux cas seraient possibles, ou bien que la courbe fermée reste limitée à des valeurs de $x > \frac{1}{2}$, ou bien à des valeurs $< \frac{1}{2}$. Mais, si l'on demande s'il est probable que les deux cas se présentent, on doit juger cette probabilité d'après la valeur que l^2 doit prendre dans ces deux cas. Le point où les deux espaces se touchent est celui où $\varepsilon_1 = n^2\varepsilon_2 = \frac{(n-1)^2}{4}$. Afin que ce point puisse exister, il faut:

$$(2n + \varepsilon_1 + n^2\varepsilon_2)^2 = 4\, l^2 (1 + \varepsilon_1)\, n^2 (1 + \varepsilon_2).$$

On déduit de là, par substitution des valeurs de ε_1 et ε_2,

$$l_2 = \frac{(n+1)^4}{(n+1)^4 + 4(n-1)^4},$$

donc dans tous les cas une valeur de $l^2 < 1$. Cette valeur devient de plus en plus petite, à mesure que n augmente, et la valeur limite pour $n = \infty$ est $\frac{1}{5}$. Or, il n'est pas probable que l^2 prenne jamais une valeur

aussi petite et, si l'on tient compte de ce que, pour des points de la partie de gauche, pour lesquels $x > \frac{1}{2}$, la valeur de l^2 devrait être plus petite encore, on arrive à ce résultat que, si n est considérable, le cas où la courbe fermée reste dans des valeurs de $x > \frac{1}{2}$ ne se présentera pas facilement. Pour $n = 2$, la valeur de l^2 au point de raccordement des deux espaces est égale à $\frac{81}{85}$, et pour $n = 3$ la valeur est égale à $\frac{4}{5}$, et ces valeurs de l^2 peuvent probablement être considérées comme possibles. Nous arrivons donc à ce résultat, que pour des valeurs pas trop grandes de n, p. ex. $n = 3$, la courbe fermée, si elle existe, peut correspondre à $x > \frac{1}{2}$, mais que pour de grandes valeurs de n, et aussi si l'on pouvait avoir $l^2 > 1$, l'autre cas, $x < \frac{1}{2}$, est possible.

Il me semble que maintenant le moment est venu de se demander si l'absence d'intersection des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ entraîne la disparition de la complication dans la ligne spinodale, et si donc la température, à laquelle les deux courbes en question se touchent, est en même temps la température à laquelle les deux points de plissement *hétérogènes* de la courbe spinodale coïncident. Il est certain qu'à mesure que les deux points d'intersection des deux courbes se rapprochent, les deux points de plissement *hétérogènes* se rapprochent également. Mais il ne résulte pas nécessairement de là que, si les deux points d'intersection coïncident, il en est de même des deux points de plissement. Il n'est même pas probable a priori qu'il en soit ainsi. L'existence de points d'intersection des deux courbes ne dépend que des propriétés de ces courbes, sans qu'une troisième $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$ ait aucune influence là-dessus. Mais l'allure de la courbe spinodale résulte des propriétés des trois courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dxdv} = 0$; et cette seule circonstance fait prévoir que, lorsque les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se touchent, les deux

points de plissement de la courbe spinodale se trouveront à une certaine distance l'un de l'autre. S'il en est ainsi, cela signifie que les limites de température entre lesquelles les points de plissement hétérogènes apparaissent et disparaissent sont plus larges que celles, entre lesquelles les deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ commencent à se couper et cessent de le faire; et il en sera ainsi a fortiori des limites de température entre lesquelles un système de trois phases se présente sur la ligne binodale, donc entre lesquelles ce système existe. Qu'il en est ainsi d'ailleurs, c'est ce qu'on reconnaît en examinant de plus près les particularités qui se présentent dans l'allure de la courbe spinodale, dans le cas où les deux courbes s'entrecoupent. Supposons que les circonstances soient les mêmes que dans la fig. 12 (t. XIII, p. 80), c. à d. que nous supposons que la ligne $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ se trouve dans une région où les volumes sont plus petits que celle où s'étend la courbe $\frac{dp}{dv} = 0$; nous supposerons d'ailleurs que la température soit encore un peu plus basse, de façon que les deux branches de $\frac{dp}{dv} = 0$ soient encore séparées pour $x = 0$. Les isobares entrent alors dans la figure par $x = 1$, ont le $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p$ négatif et s'infléchissent vers cette courbe dans le voisinage de $\frac{dp}{dv} = 0$, pour la couper à angle droit. La grandeur $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est donc positive. Pour les lignes q la grandeur $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q$ est négative dans le voisinage de $\frac{dp}{dv} = 0$. En un point de contact des lignes p et q, c. à d. en un point de la ligne spinodale, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin}$ est positif en vertu de la formule (voir t. XIII p. 61):

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{p=q} \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}.$$

Et suivant la formule (voir t. XIII, p. 63):

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{spin} = \left(\frac{dp}{dx}\right)_v \left\{1 - \frac{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q}{\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p}\right\}$$

$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{spin}$ a le même signe que $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ et est donc négatif. En leur point de contact les deux courbes p et q ne s'entrecoupent pas: en ce point la courbe p se trouve d'un côté de la ligne q, p. ex. au-dessous. Mais dans la fig. 12 nous avons représenté, à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, un second contact d'une ligne p et d'une ligne q; là la ligne p reste au-dessus de la ligne q. Entre les deux il faut donc qu'il existe un point de contact établissant la transition entre les deux cas, et où il y a intersection en même temps que contact. En ce point on n'a pas seulement

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = \left(\frac{dv}{dx}\right)_q, \text{ mais encore } \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_q, \text{ donc aussi } \frac{dp}{dx} = 0.$$

C'est donc un point de plissement. Si l'on cherche ce point de plissement, sans perdre de vue l'allure des lignes p et q, on trouve que ce point n'est pas situé sur la ligne q particulière passant par le plus haut point de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, et qui a en ce point une direction parallèle à l'axe des x, en même temps qu'elle y présente un point d'inflexion, mais sur une ligne q située à gauche de celle-là, et sur laquelle la valeur de p est également plus grande; d'ailleurs, comme $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ est positif, ce point de plissement doit être situé au-dessous du point de plissement de la ligne q. Evidemment — mais cela est sans importance pour notre raisonnement —, il doit y avoir un second point de plissement à gauche de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, pour qu'en des points de la ligne spinodale où x est très petit le contact des lignes p et q puisse de nouveau se faire de telle façon, que la ligne p se retrouve toute entière d'un côté de la ligne q, maintenant du côté que nous appellerons inférieur. En ce second point de plissement il faut que la ligne p, venant de droite, soit située d'abord

au-dessus de la ligne q qu'elle touchera, pour être située au-dessous au-delà du point de contact. Mais ce qui est bien important pour notre raisonnement, c'est que le premier de ces points de plissement, le plus élevé des deux points de plissement hétérogènes (je l'ai appelé antérieurement le point de plissement réalisable, bien qu'il ne mérite pas tout à fait ce qualificatif), même s'il est situé au-dessus de la courbe binodale, se trouve sur une isobare de pression plus élevée que celle au point où $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ passe par son minimum de volume. Figurons-nous maintenant le cas où la courbe fermée, dont il a été question plus haut, s'est concentrée en un seul point; il n'y a donc plus d'intersection des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$, et en ce point isolé la ligne q présente un point d'inflexion avec tangente horizontale; alors le point de plissement réalisable existe encore, donc aussi l'autre, le point de plissement caché. Il en sera ainsi a fortiori lorsque la courbe fermée existe encore et que l'intersection des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ n'existe pas, pour la seule raison qu'elles se touchent. Car alors la ligne q, qui passe par le point de contact, présente encore un maximum et un minimum de volume et est située au-dessous de la ligne q, pour laquelle ces deux points coïncident.

Nous sommes donc en droit de faire la représentation graphique suivante. Prenons un axe x et un axe p, et construisons une figure, donnant en premier lieu la pression le long de la branche liquide de la ligne $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$ et en second lieu la pression le long de la branche liquide de la ligne spinodale. Pour ne pas trop interrompre le raisonnement nous ne parlerons pas des autres branches, et d'ailleurs nous nous bornerons à considérer le cas où $T_{k_2} > T_{k_1}$. La première ligne s'abaisse alors continuellement. Si les températures sont très basses, — inférieures à $\frac{27}{32}T_k$ conformément à l'équation d'état approchée —, tous les points de cette ligne sont situés au-dessous de l'axe x. Mais, comme nous voulons nous occuper uniquement de la situation relative des deux courbes à représenter, nous n'indiquerons pas la hauteur absolue à laquelle elles devraient être dessinées. La deuxième ligne a ses extrémités aux mêmes points que la première et elle est tout entière située au-dessus de celle-là.

Ce sera donc aussi une courbe descendant en moyenne rapidement. Mais, s'il y a sur la première ligne des points indiquant les intersections de $\frac{dp}{dv} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la seconde ligne ne s'abaissera pas continuellement; elle passera par un maximum et un minimum de p. La valeur minima de p correspond à une valeur de x plus petite que la valeur de x au premier point d'intersection, et le maximum de p à une valeur de x plus grande que celle du second point d'intersection. Ces valeurs maxima et minima sont celles des deux points de plissement *hétérogènes*. Si les deux points d'intersection se sont confondus sur la ligne mentionnée en premier lieu, il y a encore un maximum et un minimum de pression sur la seconde. Et ce n'est qu'à une température, à laquelle il n'est pas encore question de contact des deux courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ou à laquelle ce contact a déjà depuis longtemps cessé de se produire, que la complication dans l'allure de la ligne p aura disparu pour la spinodale. Au moment de la disparition, cette ligne p présente au point, où les pressions maxima et minima se confondent, une tangente horizontale et un point d'inflexion. Si dans une pareille figure on dessinait encore une troisième ligne, indiquant la pression le long de la binodale, cette troisième ligne aurait une forme compliquée; mais à ce sujet je me contenterai de renvoyer à des notes antérieures [1]).

Mais nous concluons de tout ceci, qu'il n'est pas nécessaire que les courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ s'entrecoupent, pour qu'il existe sur la ligne spinodale deux points de plissement hétérogènes. Il suffit que ces deux courbes soient suffisamment rapprochées l'une de l'autre, pour que la ligne spinodale présente la complication décrite, et il peut même se former un système de trois phases.

Il en résulte l'existence des points de plissement hétérogènes pour des mélanges, dont les propriétés sont représentées par n et par des valeurs positives de ε_1 et ε_2, qui ne sont pas limitées à l'espace OPQ au-dessous de la parabole. Cet espace doit être augmenté d'une partie de la parabole elle-même, dans le voisinage du sommet. La forme théorique exacte de cette partie ne peut se déterminer que par un examen de la ligne spinodale elle-même. Mais, vu les difficultés que présente une pareille

[1]) Ces *Archives*, 1905.

étude, je me contenterai d'indiquer la façon dont je me suis formé pour moi-même une idée de l'exactitude de mes prévisions; cette partie serait de nouveau limitée approximativement par une parabole qui, comparée à la précédente, serait déplacée dans le sens de l'axe; mais les considérations suivantes doivent être regardées tout au plus comme une sorte de calcul empirique. Si la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ est située toute entière à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, mais dans le voisinage de cette dernière, il y a deux autres courbes, une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se rapportant à une température plus basse et une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ se rapportant à une température plus basse encore, qui peuvent se toucher et s'entrecouper dans l'espace extérieur à $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, où se trouve la ligne spinodale et où existent les deux points de plissement hétérogènes, séparés ou coïncidants.

Si l'on représente pour $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ la basse température par $T' = \frac{T}{k}$ et pour $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ par $T'' = \frac{T}{k'}$, on obtient par élimination de T l'équation suivante qui, à quelques changements près, ressemble à l'équation (α') de la page 390:

$$v^2 \left\{ 1 - x(1-x) \frac{k'}{k} \frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{2a} \right\} - 2bv + \left\{ b^2 + x(1-x)\left(\frac{db}{dx}\right)^2 \right\} = 0.$$

Si l'on traite cette équation comme on l'a fait avec (α'), on trouve, dans le cas où la courbe fermée se concentre en un point, la condition:

$$n - 1 = \sqrt{\left(\varepsilon_1 - \frac{k'-k}{k}\right)} + n\sqrt{\left(\varepsilon_2 - \frac{k'-k}{k}\right)}.$$

Cela représente la même parabole que plus haut, mais déplacée dans le sens des deux axes d'une quantité égale à $\frac{k'-k}{k}$.

La valeur de T pour laquelle les points de plissement imités se confondent dans ce calcul est maintenant k ou k' fois plus élevée.

Nous allons maintenant déduire, de tout ce qui a été dit de l'intersection des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, dans le cas où le lieu des points d'intersection est une courbe fermée, quelques résultats relatifs à la miscibilité, parfaite ou imparfaite, à l'état liquide, et nous allons les comparer avec les faits observés. Toute cette discussion des propriétés de la surface fermée n'aurait probablement pas été nécessaire, si nous avions pu prévoir le résultat auquel nous sommes arrivés. Mais pour le moment j'en ai eu besoin pour arriver à ce résultat; d'ailleurs, la connaissance de la plupart des propriétés examinées est nécessaire, si l'on ne veut pas se contenter d'indications plus ou moins vagues, mais qu'on désire formuler des assertions bien nettes.

J'ai déjà traité plus haut (p. 406) une des significations de la courbe fermée. Dans ce cas le premier contact des courbes $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se produit à une basse température T_2; si la température est plus élevée, les deux courbes s'entrecoupent. Mais à une température suffisamment élevée les deux points d'intersection se rapprochent de nouveau, et pour $T = T_1$ il y a de nouveau contact. Dans le cas considéré $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ devait, au-dessus de $T = T_1$, de nouveau se trouver dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. Mais un autre cas peut se présenter.

La température allant croissant, l'intersection des deux courbes peut continuer dans le même sens, et il peut y avoir encore contact à $T = T_1$. Mais alors la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ doit disparaître dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif. J'ai donné antérieurement (t. XIII, p. 71) l'équation qui doit décider si $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans l'une ou l'autre région; cette équation est

$$\frac{cx_g(1 - x_g)}{a} \gtrless \frac{4y_g^2}{1 + y_g}.$$

Si l'on a le signe $>$, $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif, et inversement. Et pour répondre à la question de savoir si c'est le premier cas ou le second qui se présente, nous devons examiner cette

équation, en tenant compte de ce que ε_1 et ε_2 sont positifs, et que les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ sont situés au-dessous de la parabole OPQ.

Les valeurs de x_g et y_g dépendent de n et sont complètement déterminées par cette grandeur; or d'après le tableau de valeurs calculées donné antérieurement (t. XIII, p. 67), x_g ne peut varier qu'entre $^1/_3$ et $^1/_2$ et y_g entre $^1/_2$ et 0. Le second membre de l'inégalité à étudier est donc entièrement déterminé par le rapport de grandeur des molécules; quant au premier membre, il dépend en outre de ε_1 et ε_2.

Mettons ce premier membre sous la forme

$$\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{cx(1-x)}{a_1(1-x)+a_2x-cx(1-x)} =$$
$$\frac{1}{\frac{a_1}{c}\frac{1}{x}+\frac{a_2}{c}\frac{1}{1-x}-1} = \frac{1}{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2(1-x)}-1}$$

ou

$$\frac{cx(1-x)}{a} = \frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}+\left[\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}-1\right]};$$

nous avons suprimé l'indice de x_g.

Il y a une série de valeurs de ε_1 et ε_2 (voir p. 430) pour lesquelles la valeur de $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}-1$ est nulle. Toutes ces valeurs sont données par la droite, qui touche la parabole en un point où $\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}=x$; ce point, tout comme la parabole elle-même, est déterminé par la valeur de n, et est situé sur la droite qui passe par l'origine, avec une direction $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}=n^2\left(\frac{x}{1-x}\right)^2$. Si n devient très grand, cette direction se rapproche de $\frac{n^2}{4}$; tandis qu'elle se rapproche de n^2 pour des valeurs de x peu supérieures à $\frac{1}{2}$. Tous les systèmes de valeurs de ε_1 et ε_2, correspondant à des points situés au-dessus de la parabole, s'obtiennent en traçant des droites parallèles à la tangente en question. C'est ainsi que

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}-1=\pm\alpha$$

représente tous les points inférieurs à cette tangente, si l'on donne à α le signe négatif; et l'on peut alors faire descendre le second membre jusqu'à -1, en quel cas l'origine elle-même pourrait être représentée. On obtient tous les points au-dessus de la tangente, en donnant à α le signe positif, et en laissant augmenter α jusqu'a ce que $1+\alpha=\frac{1}{x}$, en quel cas on atteint le point Q. Si α est tel que $1+\alpha=\frac{1}{1-x}$, on obtient le point P.

Pour des points situés au-dessous de la tangente nous avons donc

$$\frac{cx(1-x)}{a}=\frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}-\alpha},$$

où α est compris entre 0 et 1; sur la tangente même $\alpha=0$.

Pour des points au-dessus de la tangente:

$$\frac{cx(1-x)}{a}=\frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}+\alpha},$$

et α est compris entre 0 et $\frac{1}{x}-1$; mais, pour obtenir des points au-dessus de la tangente et du côté de P, il ne faut pas aller plus loin que $\alpha=\frac{1}{1-x}-1$. Il va de soi qu'il faut examiner la valeur de l^2 pour établir, de la même façon que nous l'avons vu plus haut par un exemple, la probabilité de la réalisation de ces points.

Dans la forme que nous avons donnée à $\frac{cx(1-x)}{a}$, le dénominateur se compose de deux parties. La première, $\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}$, ne dépend que de n; mais la seconde α dépend aussi de ε_1 et ε_2, et comme le second membre de l'inégalité, que nous avons à examiner, dépend uniquement de n, on ne peut pas s'attendre à ce que la question de la disparition de la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif ou bien dans l'autre puisse être tranchée par la simple connaissance du

rapport de grandeur des molécules. Il y a cependant un résultat que nous pouvons déjà considérer comme acquis, c'est qu' à mesure que la parallèle s'écarte davantage de l'origine, c. à d. que les valeurs de ε_1 et ε_2 sont plus grandes, la valeur du premier membre de l'inégalité devient plus petite, et qu'il y a donç plus de chance que le second membre l'emporte sur le premier. Pour des valeurs relativement grandes de ε_1 et ε_2 la disparition de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ aura lieu plutôt dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2} < 0$, et la non-miscibilité sera réduite. C'est ainsi que pour $n = \infty$, une valeur à laquelle correspond $x = \frac{1}{3}$ et $y = \frac{1}{2}$ et $\frac{n}{n-1} = 1$, le premier membre de l'inégalité a la valeur 2 à l'origine, et la valeur $\frac{2}{3}$ en tous les points de la tangente en question; et si nous introduisons encore dans nos calculs la partie située au dessus de la tangente et à gauche, cette valeur sera $\frac{1}{2}$ pour le point P; quant au second membre il est égal à $\frac{2}{3}$. Pour des points situés sur la tangente, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît précisément sur la limite séparant la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est positif de celle ou il est négatif. Pour les points au-dessus de la tangente $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, et pour ceux situés au-dessous c'est le contraire qui a lieu.

Mais tâchons de trouver pour une valeur quelconque de n quel est l'endroit où $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît. Il est vrai que la relation entre n, x et y est très compliquée (tome XIII, p. 66, équation 4), mais j'ai été agréablement surpris de voir qu'une réduction assez simple conduisait au résultat cherché. Partant de l'équation (4), nous pouvons écrire:

$$\frac{1}{n-1} + x = \frac{x(1-x)}{1-2x}\left\{1-y\right\}$$

et

$$\frac{n}{n-1} - (1-x) = \frac{x(1-x)}{1-2x}\left\{1-y\right\}.$$

Elevons la première de ces équations au carré et divisons ensuite par x; élevons de même la seconde au carré et divisons par $1-x$; la somme des deux donne alors

$$\frac{1}{x}\frac{1}{(n-1)^2}+\frac{1}{1-x}\frac{n^2}{(n-1)^2}-1=\frac{x(1-x)}{(1-2x)^2}(1-y)^2.$$

Pour le second membre on peut écrire $\frac{1}{4}\frac{(1-y)^2}{y^3}$, de sorte que la condition pour que $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ soit positif ou négatif, au point où $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ disparaît, devient, pour les points situés au-dessous de la tangente,

$$\frac{1}{1-\alpha+\frac{1}{4}\frac{(1-y)^2}{y^3}} \gtrless \frac{4y^2}{1+y}.$$

Dans cette équation $\alpha=1$ pour l'origine et $\alpha=0$ pour la tangente elle-même. Avec $\alpha=1$ le critérium devient:

$$y(1+y)\gtrless(1-y)^2.$$

Pour $y=\frac{1}{2}$, ce qui correspond à $n=\infty$, le premier membre de l'inégalité est égal à $\frac{3}{4}$ et le second $=\frac{1}{4}$. On a donc dans ce cas $\frac{d^2\psi}{dv^2}>0$, ainsi que nous l'avons déjà trouvé. Mais pour $y=0$, ce qui correspond à $n=1$, le premier membre serait nul et le second égal à 1. Dans ce cas limite on aurait donc $\frac{d^2\psi}{dv^2}<0$. Il faut donc qu'il y ait une valeur transitoire de n, et cette valeur correspond à $3\,y=1$ ou $y=\frac{1}{3}$. D'après le tableau de la page 67 du tome XIII, la valeur correspondante de x est environ 0,41 et celle de $n=3{,}4$.

Pour les points de la tangente, où $\alpha=0$, la condition s'écrit:

$$\frac{1}{1+\frac{1}{4}\frac{(1-y)^2}{y^3}} \gtrless \frac{4y^2}{1+y}$$

ou

$$0\gtrless 4y^3-3y+1$$

ou

$$0 \gtreqless (1-2y)^2(1+y).$$

Il est impossible de satisfaire à cette inégalite avec le signe $>$; ce n'est que pour $y=\frac{1}{2}$ qu'il y a égalité des deux membres, ainsi que nous l'avons déjà vu d'ailleurs. Nous en concluons que, quelque grand que soit n, pour tous les points de la tangente $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ disparaît dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif. Il en sera donc ainsi a fortiori pour tous les points au-dessus de la tangente. Aussi longtemps que y est compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$, donc que $n>3{,}4$, on peut indiquer une droite, parallèle à la tangente, sur laquelle les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ doivent être situés pour que la disparition de $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ se fasse précisément sur la limite $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$. Mais pour des valeurs de $y<\frac{1}{3}$ et de $n<3{,}4$, pour tous les points situés au-dessous de la parabole la disparition se fera dans la région où $\frac{d^2\psi}{dv^2}$ est négatif, de sorte que la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2}=0$ sera située à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dv^2}=0$, tant à une température inférieure à T_1, c. à d. avant le premier contact, qu'à un température supérieure à T_2, c. à d. après le second contact.

La situation de la droite, contenant les points où s'opère le changement de signe de $\frac{d^2\psi}{dv^2}$, est déterminée par la valeur de $\alpha=1-\frac{3y-1}{4y^3}$, ou $\alpha=\frac{(2y-1)^2(1+y)}{4y^3}$. La grandeur α a donc toujours le même signe et, comme elle ne peut pas être plus grande que 1, il faut que y soit toujours plus grand que $\frac{1}{3}$. L'équation de cette ligne est donc:

$$\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}=\frac{3y-1}{4y^3}.$$

Nous avons ainsi trouvé également le moyen de décider, si la tem-

pérature à laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît est plus élevée ou plus basse que la température critique du mélange $x = x_g$, en d'autres termes si $T_g \gtrless T_k$. Si $T_g < T_k$, la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ a quitté le domaine où $\frac{d^2\psi}{dv^2} < 0$, du côté de la branche des petits volumes de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$; cette branche existe même encore à la température T_g. Pour l'autre cas la figure 10 (tome XIII, p. 77) donne la représentation de la situation relative des deux courbes, après qu'elles se sont séparées. La condition $T_g \gtrless T_k$ peut s'écrire (t. XIII, p. 71):

$$\frac{2c}{b}\, x\,(1-x)\,\frac{1-y}{(1+y)^2} \gtrless \frac{8}{27}\,\frac{a}{b}$$

ou

$$\frac{27}{4}\,\frac{cx\,(1-x)}{a} \gtrless \frac{(1+y)^2}{(1-y)}.$$

Posant de nouveau $\frac{cx\,(1-x)}{a} = \frac{1}{1-\alpha+\frac{(1-y)^2}{4y^3}}$, la condition peut s'écrire:

$$\frac{27}{4}\,\frac{1}{1-\alpha+\frac{(1-y)^2}{4y^3}} \gtrless \frac{(1+y)^2}{1-y}.$$

Pour $\alpha = 1$, c. à d. pour l'origine O, cette condition devient:

$$27\, y^3 \gtrless (1+y)^2\,(1-y).$$

Pour $y = \frac{1}{2}$, ou $n = \infty$, le premier membre de l'inégalité est égal à $\frac{27}{8}$ et le second membre à $\frac{9}{8}$; cela signifie que $T_g = 3\, T_k$. Mais pour $y = 0$ ou $n = 1$ le premier membre est nul et le second $= 1$. Il y a donc une valeur de y pour laquelle $T_g = T_k$, et il faut évidemment que cette valeur soit plus grande que celle, que nous avons trouvée ci-dessus en déterminant pour quelle valeur de y la courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparaît sur

la limite $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Aussi, si nous substituons $y = \frac{1}{3}$, le premier membre est égal à 1 et le 2ᵈ égal à $\frac{32}{27}$. L'égalité des deux membres exige que y soit à peu près égal à 0,36, à quoi correspond $n = 3{,}7$; et ceci n'est pas beaucoup plus grand, que ce que nous avons trouvé pour la plus petite valeur de n, pour laquelle $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ sort de $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$.

Pour la tangente, où $\alpha = 0$, la condition devient:

$$\frac{27}{4} \frac{1}{1 + \frac{(1-y)^2}{4y^3}} \gtrless \frac{(1+y)^2}{(1-y)}.$$

Pour les points de la tangente nous ne pouvons pas nous attendre à une autre valeur de y que $\frac{1}{2}$. Aussi la dernière inégalité peut-elle s'écrire:

$$0 \gtrless (1-2y)^2 (1 + 4y + 10y^2 + y^3).$$

Si nous nommons α' la valeur qu'il faut attribuer à α pour que l'inégalité se change en égalité, pour une valeur donnée de y, cette grandeur α' est donnée par la relation:

$$1 - \alpha' = \frac{27}{4} \frac{1-y}{(1+y)^2} - \frac{(1-y)^2}{4y^3}.$$

Dans le problème précédent, où il s'agissait de trouver la relation nécessaire entre α et y pour que $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ disparût sur la courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous avions

$$1 - \alpha = \frac{3y-1}{4y^3}.$$

Pour $\alpha' - \alpha$ nous trouvons donc:

$$\alpha' - \alpha = \frac{1+y}{4y^2} - \frac{27}{4} \frac{1-y}{(1+y)^2}$$

ou

$$\alpha' - \alpha = \frac{(1+y)^3 - 27y^2(1-y)}{4y^2(1+y)^2} = \frac{(1-2y)^2(1+7y)}{4y^2(1+y)^2}.$$

Il résulte de là, comme on pouvait s'y attendre, que α' est toujours plus grand que α, sauf pour $y = \frac{1}{2}$; alors $\alpha = 0$, c. à d. que cette égalité se présente pour les points de la tangente. Mais ce cas n'est qu'un cas limite, car il exigerait $n = \infty$. La fig. 38 représente graphiquement la relation entre α et y pour les deux problèmes. Pour l'origine $\alpha = 1$ et pour la tangente $\alpha = 0$. A l'origine on a $y = \frac{1}{3}$ pour le premier problème et $y = 0{,}36$ pour le second; tandis que pour $\alpha = 0$ $y = \frac{1}{2}$ dans les deux

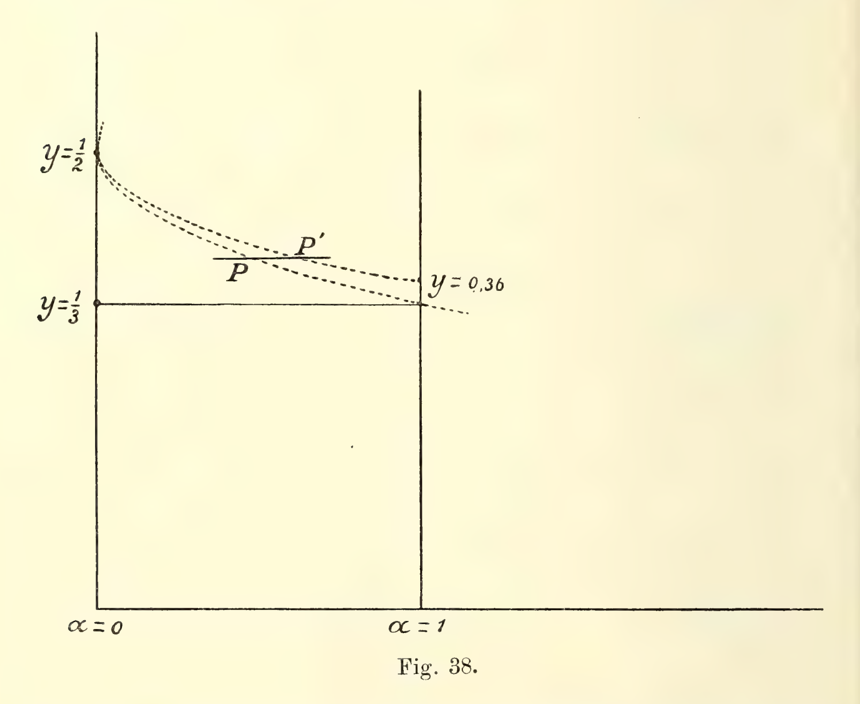


Fig. 38.

cas. La ligne $y = f(a)$ qui correspond au second problème est toujours située au-dessus de celle du premier. Aussi, pour des valeurs égales de y, le point P' correspond-il à une plus grande valeur de α que le point P.

Nous avons considéré la courbe fermée, dont il a été question dans les pages précédentes, comme la projection de l'intersection de deux surfaces, savoir $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, construites sur un axe x, un axe

v et un axe T. Supposons que l'axe x soit dirigé vers la droite, l'axe v en avant, l'axe T vers le haut. Les projections de ces intersections sur les autres plans de projection seront également des courbes fermées, à allure généralement continue. Nous nous occuperons ici particulièrement de la projection sur le plan Tx. Cette projection présentera un point plus haut et un point plus bas que les autres; elle pourra aussi être enfermée à droite et à gauche entre des valeurs maxima et minima de x, ces valeurs de x étant les mêmes que celles qui enferment la projection vx. Mais dans la projection vx le point le plus haut et le point le plus bas de la projection Tx ne présentent rien de particulier, si ce n'est que la projection vx est touchée en ces points, qui correspondent à un maximum et à un minimum de température, par une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ et aussi par une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. A toute température comprise entre ce maximum et ce minimum, la projection vx est coupée en deux points par une courbe $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, de même que par une courbe $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$. Mais le contact peut se produire, p. ex. pour le minimum de température, en un point qui est situé soit à droite, soit à gauche de celui où v passe par un minimum, mais peut coïncider avec ce dernier dans des cas particuliers. Au point où T est minimum, la grandeur $\frac{dv}{dx}$ peut donc être positive ou négative.

Ceci s'applique également au point où T est maximum, mais en général c'est le premier point qui est le plus important.

Si $\frac{dv}{dx}$ est positif au premier point, il en est de même de $\frac{dv}{dx}$ au point où $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ touche la courbe fermée et, comme $\frac{d^3\psi}{dv^2dx} + \frac{d^3\psi}{dv^3}\frac{dv}{dx} = 0$, au point où T est minimum la grandeur $\frac{d^3\psi}{dv^2dx}$ est négative. De même, comme la courbe fermée est touchée en ce point par $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, de sorte que $\frac{d^3\psi}{dx^3} + \frac{d^3\psi}{dx^2dv}\frac{dv}{dx} = 0$, et que le contact se fait de telle façon, que la courbe fermée est tout entière à l'intérieur de $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$, la grandeur $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ est positive et $\frac{d^2p}{dx^2}$ également.

Si le minimum de température se présentait exactement au point de la courbe fermée où $\frac{dv}{dx} = 0$, on aurait à la fois $\frac{d^2p}{dxdv} = 0$ et $\frac{d^3\psi}{dx^3} = 0$. Par contre, si $\frac{dv}{dx}$ est négatif, $\frac{d^2p}{dxdv}$ et $\frac{d^3\psi}{dx^3}$ le sont également.

Lorsque la courbe s'est concentrée en un seul point, il en est de même de ses deux autres projections, et dans ce cas il est aisé d'exprimer ces projections au moyen de ε_1, ε_2 et n. Nous avons en effet trouvé plus haut que $x = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{n-1}$ et $1 - x = \frac{n\sqrt{\varepsilon_2}}{n-1}$. La valeur de $\frac{v}{b}$ est alors égale $\frac{1}{1-A}$ ou $1 + B$, c. à d. que $\frac{v}{b} = 1 + \frac{(n-1)^2}{n} \frac{\sqrt{\varepsilon_1}\sqrt{\varepsilon_2}}{(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})^2}$ ou $\frac{v-b}{b} = \frac{(n-1)^2}{n} \frac{\sqrt{\varepsilon_1}\sqrt{\varepsilon_2}}{(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})^2}$. Pour $\varepsilon_1 = 0$ aussi bien que pour $\varepsilon_2 = 0$ on a $v - b = 0$, et, comme il s'agit d'un point situé sur la ligne $\frac{dp}{dv} = 0$, $T = 0$. Il n'y a pas de maximum de v, mais bien de $\frac{v}{b}$. Nous le trouvons le plus facilement en conservant la forme:

$$\frac{v}{b} = 1 + B = 1 + \frac{(n-1)^2 x(1-x)}{(1 - x + nx)^2}.$$

Pour que v fût maximum, il faudrait

$$\frac{\frac{db}{dx}}{b} + \frac{\frac{dB}{dx}}{1+B} = 0$$

ou

$$\frac{n-1}{1+(n-1)x} + \frac{(n-1)^2 \frac{(1-x)^2 - n^2x^2}{[1+(n-1)x]^4}}{1 + \frac{(n-1)^2 x(1-x)}{[1+(n-1)x]^2}} = 0.$$

Après réduction nous trouverions $n = 0$. Mais le maximum de $\frac{v}{b}$, c. à d. $\frac{dB}{dx} = 0$, exige $nx = 1 - x$ ou $x = \frac{1}{n+1}$.

Si l'on remplace x et $1 - x$ par les valeurs $\sqrt{\varepsilon_1}$ et $n\sqrt{\varepsilon_2}$, on trouve comme condition $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, donc $p_{k_1} = p_{k_2}$. La valeur de $\frac{v}{b}$ est alors égale

à $1 + \frac{(n-1)^2}{4n} = \frac{(n+1)^2}{4n}$. Aussi longtemps que n est suffisamment petit, $\frac{v}{b}$ ne dépasse pas de beaucoup l'unité et T est donc bien plus petit que T_k. Mais pour des valeurs très grandes de n, p. ex. 10 à peu près, on peut atteindre le volume critique et $T = T_k$. D'ailleurs, la grandeur $\frac{v}{b}$ peut croître indéfiniment avec n, T devenant par contre une fraction de plus en plus petite de T_k. Les valeurs de ε_1 et ε_2, donc celles de x, $\frac{v}{b}$ et T ne peuvent toutefois pas être choisies arbitrairement. Outre que les valeurs de ε_1 et ε_2 doivent être telles, que le point qu'elles représentent soit situé sur la parabole OPQ, il faut aussi que la condition $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ soit satisfaite. Dans le cas où $l^2 = 1$ il est aisé de calculer les valeurs de ε_1 et ε_2. Il faut alors que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ soit situé en outre sur une seconde parabole, identique à OPQ, mais déplacée suivant les axes ε_1 et ε_2 d'une quantité egale à 1 dans le sens négatif. Comme les deux paraboles ont leurs axes parallèles, il n'y a qu'un seul point d'intersection. Les équations qui doivent être vérifiées sont:

$$(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2)^2 = 4n(n-1)(\varepsilon_1 - n\varepsilon_2)$$
$$(\varepsilon_1 - n^2\varepsilon_2 + n^2 - 1)^2 = 4n(n-1)(\varepsilon_1 - n\varepsilon_2 + n - 1).$$

On trouve alors

$$\sqrt{\varepsilon_1} = \frac{n+3}{4(n+1)}(n-1)$$

et

$$n\sqrt{\varepsilon_2} = \frac{3n+1}{4(n+1)}(n-1)$$

ou $x = \frac{n+3}{4(n+1)}$ et $1 - x = \frac{3n+1}{4(n+1)}$. La valeur que T prend dans ce cas est plus basse que celle que nous avons trouvée ci-dessus en prenant $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Si $l^2 < 1$ il est évident que ε_1 croît en même temps que ε_2 décroît, et inversement. On pourrait choisir une valeur de l^2 telle, que T passât par un maximum; nous y reviendrons plus loin. Mais dans tous les cas les valeurs de ε_1 et ε_2 peuvent donc être telles, que les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne se touchent qu'à une seule température, sans qu'elles présentent d'intersection; et cette

température est très basse, à moins que n ne soit très grand. C'est ainsi que pour $n = 2$ nous déduisons de la formule $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{\left(\frac{v-b}{b}\right)^2}{\left(\frac{v}{b}\right)^3}$ et de l'hypothèse $l^2 = 1$ une valeur $\frac{T}{T_k} = \frac{1}{14}$ environ, et pour d'autres valeurs de n cette valeur de $\frac{T}{T_k}$ n'est pas beaucoup plus élevée. Mais pour de grandes valeurs de n, ε_1 et ε_2 pourraient être tels que v se rapprochât de $3b$ et T de T_k; il en pourrait être ainsi pour $n = 10$. Nous rencontrons donc au sujet des phénomènes de non-miscibilité les possibilités suivantes, dépendantes de la valeur de n. Pour de petites valeurs de n il peut y avoir contact des deux surfaces en question à une température tellement basse, que l'observation du phénomène est rendue impossible par l'apparition de l'état solide. A mesure que n augmente, cette température s'élève et pour une certaine valeur de n elle peut être arrivée à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ T_k; alors l'observation n'est plus empêchée par l'apparition de l'état solide. Comme, dans le cas où il y a contact des deux surfaces à une certaine température, il se présente déjà à basse température deux points de plissement, qui disparaissent de nouveau à une température plus élevée que celle du contact, il y a deux températures entre lesquelles trois phases peuvent coexister. Il n'est pas possible d'indiquer exactement la valeur de n pour laquelle ce cas se présente, ne fût-ce que parce que nous n'avons pas pu fixer le rapport qui existe entre la température du contact et celle où le double point de plissement apparaît ou disparaît; de plus nous n'avons pas pu determiner jusqu'où le double point de plissement doit exister, pour que le point de plissement apparaisse ou disparaisse sur la ligne binodale. Mais pour une petite valeur de n la température la plus basse à laquelle le mélange se sépare ne saurait certainement pas être observée, du moins si l'on doit chercher la cause de la séparation dans la circonstance que nous venons d'examiner.

Dans le cas qui nous occupe, il n'existe donc en projection Tx qu'un seul point, pour lequel la valeur de x se trouve dans la moitié gauche. Mais si nous dessinons en outre la projection Tx des points de plissement, qui résultent de l'existence du point de contact de $\frac{d^2\psi}{dx^2} =$

et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, nous obtenons de nouveau une courbe fermée. La projection du point de contact est probablement située fort excentriquement par rapport à cette courbe, surtout au point de vue de la valeur de x: il se peut même qu'elle tombe à l'extérieur, à droite. La branche de

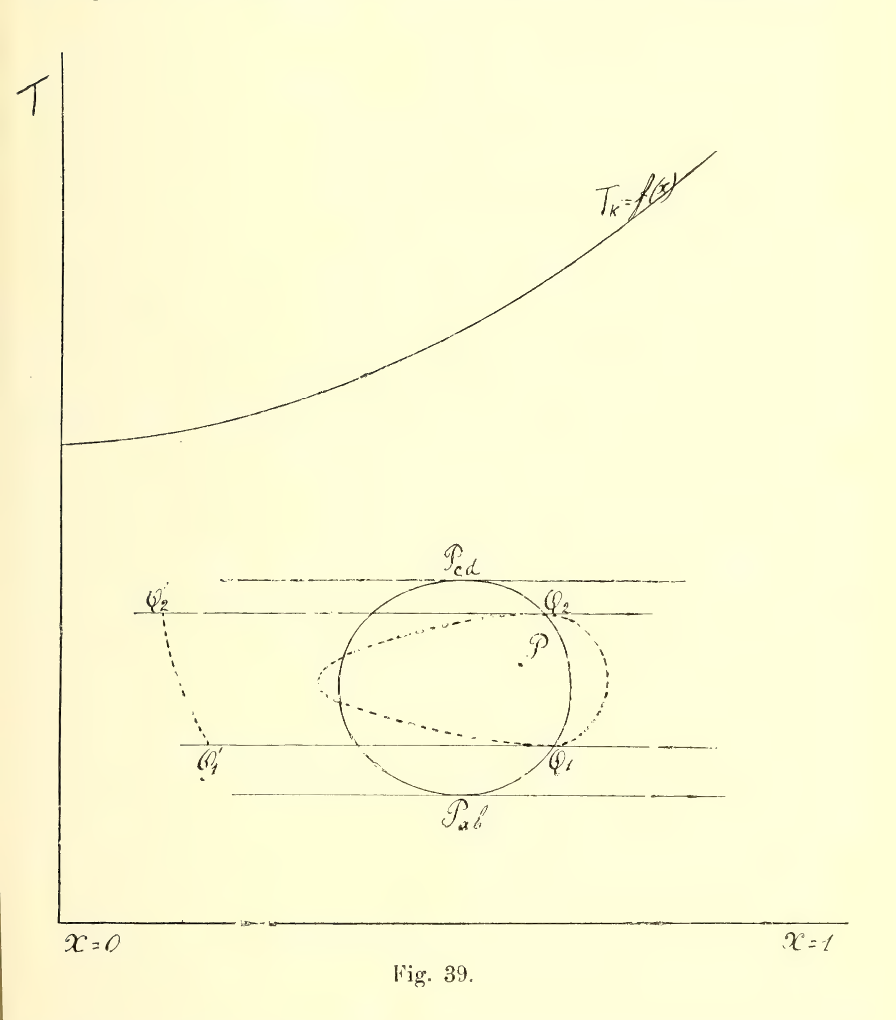


Fig. 39.

gauche de cette courbe est la projection des points de plissement irréalisables, et ces points seront toujours fortement refoulés vers les petites valeurs de x. Mais, si la projection est une courbe fermée, il faut qu'à haute température ils reviennent rapidement vers la branche de droite.

Il y a cependant un autre cas encore que l'on peut s'attendre à trouver. Dans le cas où la projection des points de plissement reste au-dessous de la courbe qui fait connaître l'allure de T_k, on peut prévoir une figure fermée; mais si la valeur de T était tellement élevée que la courbe $T_k = f(x)$ fût coupée, la branche de gauche de la projection rencontrerait le point de plissement ordinaire, venant du côté de la composante ayant la plus petite valeur de T_k. Il en résulterait que la projection des points de plissement forme une courbe, partant de $x = 0$ et $T = T_{k_1}$, montant de là jusqu'à la température de double plissement la plus élevée, descendant ensuite jusqu'à la température de plissement la plus basse, pour remonter enfin jusqu'à T_{k_2}. Ce dernier cas, je l'ai traité en détail dans une note antérieure [1]).

La figure 39 représente schématiquement la projection Tx dans le premier cas. Le point P indique le point de contact des deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Le trait plein représente le lieu géométrique des points de plissement; le point P_{ab} est le point de plissement double inférieur et P_{cd} le point supérieur. Aux points Q_1 et Q_2 le point de plissement réalisable apparaît ou disparaît sur la ligne binodale; entre les deux températures de Q_1 et Q_2 il y a donc un équilibre de trois phases. La courbe pointillée, dont les points Q_1 et Q_2 sont les points le plus bas et le plus haut, fait connaître pour chaque valeur de T la composition des phases liquides coexistantes; la courbe Q'_1 Q'_2 donne la composition de la troisième phase coexistante (gazeuse). La courbe $T_k = f(x)$ est tracée plus haut dans la figure.

Il résulte toutefois de la remarque faite à la page 432, que le point P ne doit pas exister nécessairement, pour que le reste de la figure puisse exister, bien qu'entre des limites de température moins étendues. Nous pourrions même imaginer des conditions telles, que les points P_{ab} et P_{cd} coïncident; mais alors les points Q_1 et Q_2, Q'_1 et Q'_2 auraient déjà coïncidé avant.

La fig. 40 représente le second cas. P est encore la projection du point de contact des deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ sur le plan Tx. La courbe AQ_2 P_{cd} P_{ab} Q_1 B, tracée en trait plein, est le lieu des points de plissement. Les points P_{ab} et P_{cd} sont les points de plissement doubles.

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 284, 1905.

Entre la température de A, c. à d. T_{k_1}, et celle de P_{cd} il y a donc trois points de plissement, à moins que P_{ab} soit plus haut que A; dans ce cas P_{ab} viendrait à la place de T_{k_1}. La courbe $T_k = f(x)$ est encore une fois tracée. Cette courbe doit couper la ligne des points de plisse-

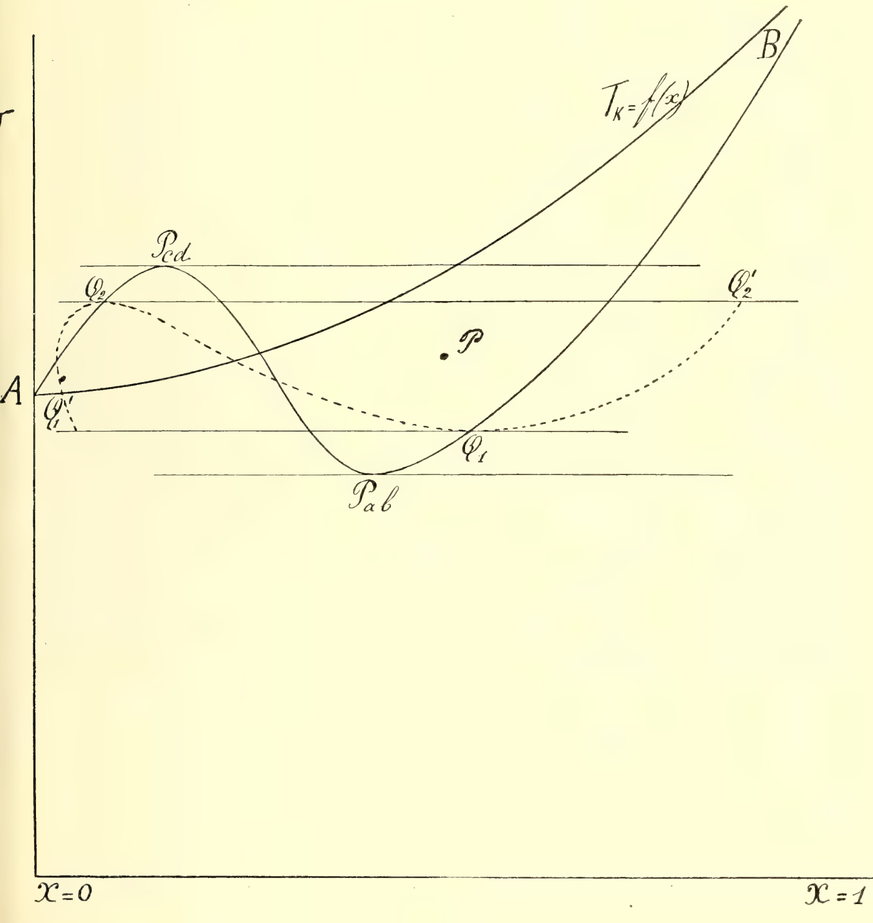


Fig. 40.

ment à une valeur $x < 1$, et cela deux fois. Le premier point d'intersection n'est pas indiqué par un signe spécial, mais le second est supposé dans le voisinage de B. Ce second point d'intersection se rapporte à une valeur de T telle que, si l'on trace une section px de la surface de saturation et qu'on y ajoute une ligne, donnant la pression sous laquelle

il y aurait coexistance, si le mélange se comportait comme une substance simple, l'extrémité de cette ligne correspondrait à la même valeur de x que le point de plissement.

A une valeur plus élevée de T on retrouve la règle, considérée comme normale, que pour un mélange donné $T_{pl} > T_k$. Comme il en est ainsi dans le voisinage de $x = 0$ et de $x = 1$, il faut que, si les deux courbes $T_k = f(x)$ et $T_{pl} = \Phi(x)$ s'entrecoupent, il y ait deux points d'intersection. Aux points Q_1 et Q_2 le point de plissement est situé sur la ligne binodale, et entre les températures Q_1 et Q_2 il y a équilibre entre trois phases. La composition des trois phases coexistantes est indiquée par la courbe pointillée $Q'_1\, Q_2\, Q_1\, Q'_2$. La partie $Q'_1\, Q_2$ de cette courbe pourrait être appelée la branche vapeur. Cette branche présente dans la figure une particularité, qui n'a pas encore attiré l'attention jusqu'ici, savoir qu'elle peut présenter un point où x est minimum. Cette particularité n'a pas été représentée dans la courbe de vapeur de la fig. 39, parce que là elle est peu probable. Comme il s'agit d'une particularité qui a échappé jusqu'ici et qui pourtant n'est pas dénuée d'intérêt, je me permets de donner ici quelques développements relatifs à la possibilité d'existence d'un pareil point, où la valeur de x est minima. D'autant plus qu'il sera question à ce propos de propriétés, dont la connaissance est nécessaire pour bien comprendre la signification des diverses particularités, qui se présentent dans l'équilibre de trois phases.

Nommons x_1 la composition du point représentant la phase vapeur, x_1 et x_2 celles des phases liquides; supposons que l'on ait $x_1 < x_2 < x_3$. Nous avons les équations:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} dx_1 + \eta_{21}\, dT$$

et

$$v_{31}\, dp = (x_3 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} dx_1 + \eta_{31}\, dT.$$

La pression du système des trois phases satisfait aux deux équations, et l'on obtient la valeur de $\frac{dp}{dT}$ pour ce système, — nous allons la représenter par $\frac{dp}{dT_{123}}$ —, en éliminant dx_1 de ces deux équations. A cet effet nous divisons la première par $x_2 - x_1$ et la seconde par $x_3 - x_1$, et

nous retranchons les deux quotients l'un de l'autre; nous obtenons ainsi :

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \frac{\frac{\eta_2 - \eta_1}{x_2 - x_1} - \frac{\eta_3 - \eta_1}{x_3 - x_1}}{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \frac{v_3 - v_1}{x_3 - x_1}}.$$

Substituant cette valeur de $\frac{dp}{dT_{123}}$ dans les deux équations, il vient :

$$v_{21} \frac{dp}{dT_{123}} = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} \frac{dx_1}{dT} + \eta_{21}$$

et

$$v_{31} \frac{dp}{dT_{123}} = (x_3 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} \frac{dx_1}{dT} + \eta_{31}.$$

Divisant par v_{21} et v_{31} il vient encore :

$$\frac{dp}{dT_{123}} = \frac{\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} \frac{dx_1}{dT}}{\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{21}}$$

et

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} = \frac{\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1{}^2}\right)_{pT} \frac{dx_1}{dT}}{\frac{v_{31}}{x_3 - x_1}} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{31}},$$

ou

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{123} = \left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T \frac{dx_1}{dT} + \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{31}},$$

si $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{21}}$ et $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{31}}$ représentent le rapport des accroissements de p et T sur la nappe vapeur de la surface de saturation, pour une section à valeur constante $x = x_1$, se rapportant à la coexistence des phases 1 et 2 ou 1 et 3. La différence $\frac{dp}{dT_{123}} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_{21}}$, multipliée par $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}$, donne donc le signe de dx_1. De même, si l'on remplace 2 par 3. Il est vrai que l'existence d'un système de trois phases modifie considérable-

ment la surface de saturation; mais ce changement est limité à des valeurs de T comprises entre celles où cet équilibre commence et finit, et même entre ces limites de température la surface de saturation ne se compose que d'une nappe supérieure et d'une nappe inférieure, si l'on fait abstraction des phases coexistantes métastables et instables. Chaque section faite par un plan $x = Cte$ est donc de nouveau, sauf les modifications entre les limites de température mentionnées, la figure bien connue, où la branche inférieure passe continûment dans la branche supérieure.

Figurons-nous maintenant que dans chaque section on représente encore p_{123} comme fonction de T. Ce n'est que pour autant que cette ligne se trouve au-dessus des branches supérieure et inférieure de la section de la surface de saturation modifiée, que le mélange de composition déterminée x peut se séparer en trois phases. Si cette ligne coupe soit la branche supérieure, soit la branche inférieure, et que par conséquent une partie de la courbe p_{123} sorte de la surface de saturation, cette partie sortante doit être considérée comme une branche parasite, du moins pour le mélange considéré. Les lignes pointillées des figg. 39 et 40 représentent donc les valeurs de T, pour lesquelles la ligne p_{123} coupe une section déterminée de la surface de saturation. Et la question de savoir, si dans la fig. 40 le point Q_1' est situé de telle façon que pour cette valeur de x il y a encore un autre point sur la courbe pointillée, se confond donc avec cette autre, s'il y a des sections où la ligne p_{123} coupe deux fois la courbe de saturation. D'après la formule qui détermine $\frac{dx_1}{dT}$, une valeur négative de cette grandeur correspond à une valeur positive de $\frac{dp}{dT}_{123} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_x$, puisque $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}$ et $\frac{v_{31}}{x_3 - x_1}$ sont négatifs sur la branche vapeur; c. à d. que la ligne p_{123} pénètre dans la région hétérogène lorsque la température s'élève. Inversement une valeur positive de $\frac{dx}{dT}$ indique, que par accroissement de température la ligne p_{123} pénètre dans la région homogène et ne fonctionne donc plus que comme branche parasite. Or au point Q'_2 la valeur de $\frac{dp}{dT}_{123}$ est égale à la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$, telle qu'elle est sur la section de la surface de saturation pour le x du point Q_1; on s'en assure en remplaçant dans

la formule génerale x_3 par $x_2 + dx_2$, v_3 par $v_2 + dv_2$ et η_3 par $\eta_2 + d\eta_2$. On trouve notamment:

$$\frac{dp}{dT}_{123} = \frac{\eta_1 - \eta_2 - (x_1 - x_2)\dfrac{d\eta_2}{dx_2}}{v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\dfrac{dv_2}{dx_2}}.$$

Pour $\frac{d\eta_2}{dx_2}$ et $\frac{dv_2}{dx_2}$ nous pouvons écrire $\left(\frac{d\eta_2}{dx_2}\right)_{pT}$ et $\left(\frac{dv_2}{dx_2}\right)_{pT}$, parce que les phases 2 et 3 ont même p et T. Le point Q_1 représente une phase liquide et est donc un point de la nappe supérieure de la surface de saturation. Aux basses températures la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ n'est généralement pas grande en un tel point. Mais en géneral elle est pourtant plus grande que la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ sur la nappe vapeur, même pour des sections où x est petit. Du moins à des températures assez éloignées de T_k, ce qui fait que la température surtout détermine deux possibilités: ou bien la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ au point Q_1 est plus grande qu'au point Q'_1, ou bien elle est plus petite; ce qui fait qu'au point Q'_1 la valeur de x peut rétrograder ou progresser.

Sur toute la largeur de la courbe des trois phases à la droite de Q_2 la ligne p_{123} quitte la *nappe supérieure* de la surface de saturation par élévation de température. Il en est encore ainsi pour des points à gauche de Q_2; mais on atteint bientôt un point, où la courbe des trois phases passe sur la nappe inférieure. Ce point doit donc être situé sur le contour apparent par rapport au plan Tx; autrement dit, ce doit être un point de contact critique. Mais alors encore la courbe des trois phases se dirige vers des valeurs plus petites de x. Ce n'est que plus tard qu'il peut se présenter un point où x est minimum, et cela seulement sur la nappe inférieure. Et lorsque la température de Q est relativement basse, le retour vers le droite de la branche vapeur de la courbe des trois phases, par abaissement de température, doit certainement se produire. Aussi ai-je dessiné en ce sens la branche vapeur dans la fig. 39, bien que là aussi la régression de x puisse se présenter. Dans cette figure il se présente en outre cette particularité, que pour les phases liquides

x passe par un minimum et un maximum. La condition pour que x soit maximum ou minimum est $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x21} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x31} = \frac{dp}{dT_{123}}$, l'indice 1 indiquant la phase pour laquelle se produit la rétrogradation de x.

Mais revenons après l'examen de ces particularités à la projection Tx de la courbe fermée.

Nous avons déjà remarqué qu'il n'y a pas de point P lorsque les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ ne s'entrecoupent pas. Inversement le point P se développe en une petite courbe fermée lorsque les surfaces s'entrecoupent, au lieu de se toucher. Nous obtenons l'équation de cette courbe, en tirant la valeur de $\frac{v}{b}$ de l'équation

$$\frac{v}{b}(1 - A) - 2\frac{v}{b} + (1 + B) = 0,$$

et la substituant dans $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ ou $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$. Le plus simple est de substituer dans $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$, ou $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{\left(\frac{v-b}{b}\right)^2}{\left(\frac{v}{b}\right)^3}$; cela revient à substituer la valeur de $\frac{b}{v}$ dans $MRT = 2\frac{a}{b}\left(\frac{b}{v}\right)\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2$. Or mettons $\frac{b}{v}$ sous la forme:

$$\frac{b}{v} = \frac{1 \mp \sqrt{A - B + AB}}{1 + B} = \frac{1 \mp \sqrt{X}}{1 + B},$$

de sorte que

$$1 - \frac{b}{v} = \frac{B \pm \sqrt{A - B + AB}}{1 + B} = \frac{B \pm \sqrt{X}}{1 + B};$$

il vient alors

$$MRT = 2\frac{a}{b}\frac{(B^2 - 2BX + X) \pm (2B - B^2 + X)\sqrt{X}}{(1 + B)^3}. \qquad (1)$$

Aussi longtemps que $X = A - B + AB = AB\left\{\frac{1}{B} - \frac{1}{A} + 1\right\}$ est positif, T est réel et pour chaque valeur de x il y a deux valeurs de T.

Aux mêmes valeurs de x, pour lesquelles de deux valeurs de $\frac{v}{b}$ coïncident en projection xv, il y a coïncidence des deux valeurs de T en projection Tx. Comme on a alors $X = 0$, la valeur de T pour ces valeurs limites de x prend une forme simple, donnée par $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{B^2}{(1+B)^3}$; cette valeur se retrouve évidemment dans le cas de coïncidence de ces valeurs limites de x, comme nous l'avons vu plus haut. Cette expression de MRT peut être simplifiée davantage, en vue du calcul, en mettant $\frac{v}{b}$ sous la forme

$$b\frac{\frac{1}{b^2}}{\frac{1}{a}} = b\frac{\frac{x(1-x)}{b^2}}{\frac{x(1-x)}{a}} = \frac{cb}{\left(\frac{db}{dx}\right)^2}\frac{B}{A};$$

nous obtenons ainsi:

$$MRT = \frac{2c}{b_1(n-1)^2}[1+(n-1)x]\frac{1}{\left\{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x}+\frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}\right\}^2}.$$

Si nous cherchons la valeur maxima de T, nous trouvons pour déterminer x l'équation suivante du 3e degré:

$$(1-x)^3 + x(1-x)^2\frac{3n-1}{2} - n^2x^2\frac{3-n}{2} - n^3x^3 = 0;$$

posant $\frac{nx}{1-x} = k$, cette équation devient:

$$1 + k\frac{3n-1}{2n} - k^2\frac{3-n}{2} - k^3 = 0.$$

Pour $n = 1$ on aurait $k = 1$; pour $n = 2$, $k = 1,22$; mais, pour de très grandes valeurs de n, $\frac{k}{n}$ se rapproche de $\frac{1}{2}$. Cela signifie que pour $n = 1$ la valeur maxima de MRT correspond à $x = \frac{1}{2}$ et pour $n = \infty$ à $x = \frac{1}{3}$. Cette valeur de x nous permet de calculer la plus haute valeur

de MRT pour les points où $X = 0$. Cette conclusion n'est pas différente de celle que nous avons trouvée plus haut, que ce n'est que pour des valeurs de n notablement plus grandes que 3 que la température peut s'élever jusqu'à T_k, ou même seulement jusqu'à T_{k_1}.

La valeur fournie en général par l'équation (1), pour la température des points de la courbe fermée, est trop compliquée pour pouvoir être complètement discutée. On peut néanmoins prévoir quelle doit être en général la forme de la projection Tx. Pour une courbe de petite dimension, le point P des figg. 39 et 40 peut être remplacé par un petit cercle, qui s'étend à mesure que la courbe fermée elle-même augmente de dimensions. Il va de soi que les autres courbes subissent la même influence. C'est ainsi que dans la fig. 39 le point P_{ab} descendra et que P_{cd} se relèvera. La première partie de MRT dans l'équation (1), savoir $2\frac{a}{b}\frac{B^2 + X(1-2B)}{(1+B)^3}$, donne pour chaque valeur de x, donc de a, b, B et X, la valeur de la moyenne arithmétique, c. à d. la demi-somme des températures la plus haute et la plus basse, et la 2e partie, savoir $2\frac{a}{b}\frac{(2B - B^2 + X)\sqrt{X}}{(1+B)^3}$, donne la valeur dont les températures vraies dépassent cette valeur moyenne. Cette seconde partie est imaginaire en dehors des limites de x. Entre ces limites, X est notamment positif et négatif en dehors; mais la première partie est réelle dans toute l'étendue des x. L'allure de cette première partie peut être indiquée dans ses traits essentiels. Partant de $T = 0$ et $x = 0$, elle aboutit à $T = 0$ pour $x = 1$. Mais pour des valeurs très petites de x ou $1 - x$, sauf à l'intérieur des limites de x, cette première partie est négative.

A l'intérieur des limites de x, où $X = 0$, cette première partie a la valeur positive examinée ci-dessus, $MRT = 2\frac{a}{b}\frac{B^2}{(1+B)^3}$. Mais un peu en dehors des limites de x on doit trouver une valeur 0; nous pouvons tirer cette conclusion en remarquant que, si x ou $1 - x$ est très petit, B^2 et XB peuvent être négligés par rapport à B, tandis que X est négatif en dehors des limites. La courbe qui représente cette première partie commence par une ordonnée nulle, descend sous l'axe, mais recoupe l'axe avant d'atteindre la plus petite valeur de x pour laquelle $X = 0$; elle monte alors jusqu'à une ordonnée maxima, pour redescendre ensuite sous l'axe et finir enfin par une ordonnée nulle.

Si donc nous dessinons comme dans la fig. 39 la courbe T_k, cette

courbe est évidemment la limite au-dessus de laquelle T ne peut monter pour aucun point de la courbe fermée. Comme la courbe fermée est l'intersection de deux surfaces, qui ont chacune leur *contour apparent* sur le plan Tx, la projection de ces intersections ne peut pas depasser ces contours. La projection Tx ne peut donc avoir que 1 ou 2 points communs avec la courbe T_k, en quels points elle doit toucher cette courbe. En ces points de contact $\frac{v}{b} = 3$. S'il y a deux points de contact, on a entre ces points $\frac{v}{b} > 3$. La remarque, que $\frac{v}{b} = 3$ aux points de contact, nous permet de démontrer que cette circonstance ne peut pas se présenter pour de faibles valeurs de n. D'abord elle ne saurait se présenter pour $n < 2$, parce qu' alors v, ainsi que nous l'avons vu plus haut, doit être plus petit que $b_2 = 2b_1$. Si dans l'équation

$$\left(\frac{v}{b}\right)^2 (1 - A) - 2\frac{v}{b} + (1 + B) = 0$$

on introduit la condition $\frac{v}{b} = 3$, on obtient

$$4 = 9\,A - B.$$

Or

$$B = \frac{1}{\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1}$$

et

$$A = \frac{1}{\frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} - 1}.$$

Prenons deux cas extrêmes: 1° le cas où ε_1 et $\varepsilon_2 = 0$ et 2° le cas où $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\,\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 1$.

Dans le premier cas $B = A$, donc $B = \frac{1}{2}$, ou bien l'équation $\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 3$ doit donner pour x des valeurs réelles; ces valeurs doivent d'ailleurs être comprises entre les valeurs limites de x, dans ce cas $x = 0$ et $x = 1$.

Pour que les racines soient réelles, il faut:

$$1 > \frac{\sqrt{\frac{1}{3}}}{n-1} + \frac{n\sqrt{\frac{1}{3}}}{n-1}$$

ou

$$\frac{n+1}{n-1} < \sqrt{3}$$

ou

$$n > \frac{\sqrt{3}+1}{\sqrt{3}-1};$$

si l'on change le signe $>$ en $=$, il n'y a qu'une racine correspondant à $n = \frac{\sqrt{\frac{1}{3}}}{n-1}$ et $1 - x = \frac{n}{n-1}\sqrt{\frac{1}{3}}$. Donc pour n voisin de 3,75 on aura, si $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$, $\frac{v}{b} = 3$ à une valeur de $x = \frac{1}{4{,}75}$. La projection Tx de la courbe fermée touche alors la courbe T_k. Mais la branche inférieure de la ligne Tx est descendue jusqu'à $T = 0$. Nous pouvons bien nous attendre alors à la fig. 40, mais avec cette modification, que P_{ab} vient au niveau 0 et que le système de trois phases existe déjà à toutes les basses températures.

Dans le second cas, où la supposition $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = 1$ inclut l'hypothèse, que le point où $\frac{v}{b} = 3$ correspond à une valeur de x, qui est précisément une des limites de x, on a $\frac{B}{1+B} = A$ et l'équation $4 = 9A - B$ donne pour B la valeur 2. Il faut qu'alors $\frac{1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} = \frac{3}{2}$ fournisse des valeurs réelles pour x; c. à d. qu'il faut $\sqrt{\frac{3}{2}} > \frac{n+1}{n-1}$ ou $n > 10$.

Mais, si nous attribuons des valeurs à ε_1 et ε_2, la condition du second cas ne sera généralement pas satisfaite, et l'expression $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{n} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x}$ n'aura pas augmenté jusqu'à 1; nous devrons poser $\frac{\varepsilon_1}{(n-1)^2}\frac{1}{x} + \frac{n^2\varepsilon_2}{(n-1)^2}\frac{1}{1-x} < 1$ ou $= 1 - \alpha$, où α a une valeur com-

prise entre 1 (1er cas) et 0 (2d cas). Il s'ensuivra que la condition $\frac{v}{b} = 3$ exigera une valeur de n plus grande que 3,75, mais pas plus élevée que 10.

Mais je ne poursuivrai pas plus loin les calculs que cela nécessiterait. En somme il résulte clairement de ce qui précède: 1° Que le cas, où il y a équilibre de trois phases entre deux températures peu différentes, peut se présenter pour toute valeur de n, mais que, si n est petit, ces deux températures sont trop basses pour être observées. Il n'est pas possible d'indiquer la valeur exacte de n, pour laquelle ces deux températures peuvent être observées, si elles existent, aussi longtemps qu'on ne connaît pas le rapport de la température, à la quelle les deux surfaces $\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0$ et $\frac{d^2\psi}{dv^2} = 0$ se touchent, à celle où le point de plissement double apparaît ou disparaît. 2°. Que la valeur de n nécessaire pour fournir la fig. 40 doit être au moins 4. 3°. Qu' à mesure que ε_1 et ε_2 s'abaissent davantage au dessous de la parabole OPQ, les deux températures, entre lesquelles l'équilibre de trois phases peut exister, sont de plus en plus distantes, et ce n'est que lorsque ε_1 et ε_2 (que nous supposons toujours positifs) sont devenus nuls, que la température inférieure s'est abaissée jusqu' au zéro absolu.

Si nous nous rappelons maintenant que le point $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ est placé sur la courbe $a^2_{12} = l^2\, a_1\, a_2$, qui représente en coordonnées ε_1 et ε_2 une ellipse, une parabole ou une hyperbole suivant que $l^2 < 1, = 1$ ou > 1; et que de cette courbe seuls ces points-là fournissent une courbe fermée, dont il a été question, qui sont situés dans le triangle OPQ (au-dessous de la parabole), nous voyons que les phénomènes examinés ne dépendent pas seulement de n, mais qu'en outre il doit exister pour a_1, a_2 et a_{12} des relations particulières, exprimées, pour ε_1 et ε_2 positifs, par les équations $\frac{a_1}{c} = \frac{1+\varepsilon_1}{(n-1)^2}$, $\frac{a_2}{c} = \frac{n^2(1+\varepsilon_2)}{(n-1)^2}$ et $n - 1 > \sqrt{\varepsilon_1} + n\sqrt{\varepsilon_2}$. De beaucoup la plus grande partie de la courbe $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ est extérieure à cette région, et les phénomènes dont il a été question doivent donc être considérés comme relativement rares. Si nous nous abaissons dans l'espace OPQ, au point que ε_1, ou ε_2, ou même les deux s'annullent ou deviennent négatifs (nous n'avons pas encore examiné ce qui arrive lorsque ε_1 et ε_2 sont négatifs), on peut déjà s'attendre à un équilibre de trois phases à $T = 0$. Si nous remontons le long de la courbe

$a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ et que nous arrivions au-dessus de la parabole, nous entrons dans une région de miscibilité parfaite (au sujet des valeurs de ε_1 et ε_2 nécessaires pour une miscibilité parfaite, voir p. 436). Comme l'ascension le long de la courbe $a^2_{12} = l^2 a_1 a_2$ entraîne une diminution de $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}$, il s'ensuit aussi que, si dans des cas analogues le rapport $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}$ diminue, nous passons de la miscibilité imparfaite à la miscibilité parfaite.

Les observations confirment pleinement ces conclusions, dans la déduction desquelles on a supposé que l'on a affaire exclusivement à des cas normaux, c. à d. des cas dans lesquels il n'y a pas d'action chimique entre deux composantes, ou dans lesquels chacune des composantes se comporte normalement. Je ne connais qu'une seule exception, c'est que le cas de la fig. 40 se rencontre aussi dans les observations de Kuenen relatives aux mélanges d'éthane et d'alcool éthylique etc. Dans ce cas nous devons attribuer à n une valeur inférieure à 2 ou à peine supérieure. Je ne vois pas pour le moment comment l'anomalie de l'alcool fait sentir ici son influence, comme si n était plus grand. Mais dans les cas de mélanges d'anhydride carbonique et de liquides organiques, examinés par Büchner [1]), pour lesquels la fig. 40 donne encore l'allure schématique, n a certainement la valeur trouvée par le calcul.

Quelques remarques encore pour finir.

1°. J'ai déjà donné dans la fig. 30 l'allure de la ligne de plissement dans le cas de la fig. 39, ainsi que celle de la pression du système de trois phases comme fonction de T.

2°. Les nappes supérieure et inférieure de la surface de saturation ne subissent de modification, dans le cas de la fig. 39, qu'entre les deux températures entre lesquelles il y a équilibre de trois phases. Voici en quoi consiste la modification de la nappe supérieure. Entre les limites de x de la courbe fermée pointillée de la fig. 39, la nappe supérieure est relevée. Aux valeurs limites de x mêmes, ce relèvement est encore nul. Mais pour des valeurs de x, qui s'écartent de ces valeurs limites, le relèvement prend certaines valeurs, mais d'abord seulement entre des températures peu différentes. Cela est d'ailleurs tout indiqué dans la fig. 39. Il résulte de tout ceci que, si l'on produit une certaine augmentation de pression, p. ex. si l'on observe au-dessus de la pression

[1]) Dissertation, Amsterdam, 1905.

maxima de la nappe liquide modifiée, la non-miscibilité de l'état liquide a complètement disparu. Si la pression s'abaisse, la non-miscibilité peut revenir, mais à une pression qui n'est pas beaucoup plus petite que la pression maxima, elle n'existe encore que dans un tout petit intervalle de température. En d'autres termes, la courbe pointillée de la fig. 39 s'est considérablement rétrécie. Il pourra certainement se présenter là deux cas: ou bien il y a réellement un minimum de pression, ou bien la pression au point Q est la plus élevée. Mais alors il peut y avoir encore, à des températures plus élevées, séparation en vapeur et liquide.

3°. Si dans la fig. 40 se présente la circonstance d'un minimum de x sur la branche vapeur, il y a certains mélanges présentant la condensation rétrograde si l'on suit la pression des trois phases.

Pour les mélanges qui présentent la non-miscibilité décrite ci-dessus entre deux températures, on peut avoir aussi bien $a^2_{12} > a_1 a_2$ que $a^2_{12} < a_1 a_2$. Toutefois, si $a^2_{12} > a_1 a_2$, la non-miscibilité est moins probable. Dans ce cas les points $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ sont situés sur une hyperbole, qui coupe l'espace OPQ au-dessous de la parabole, près du point Q; et à mesure que l'intersection se produit plus près de Q, la distance entre la parabole et l'axe ε_2 est plus petite. Et dès que la valeur de $\frac{a^2_{12}}{a_1 a_2}$ est devenue si grande, que l'intersection de l'hyperbole avec l'axe ε_2 se produit au-delà de Q, il n'y plus de séparation du liquide. Cela arrive donc lorsque

$$\frac{a^2_{12}}{a_1 a_2} > \frac{1}{4} \frac{(n^2+1)^2}{n^2+(n-1)^2}.$$

ÉTUDE SPECTROHÉLIOGRAPHIQUE DES PHÉNOMÈNES DE RÉFRACTION ANOMALE

PAR

W. H. JULIUS.

D'après l'interprétation courante des résultats fournis par le spectrohéliographe, les flocculi *sombres* indiquent des régions du soleil où le gaz particulier, dont on considère une raie, existe dans des conditions de densité et de température telles, qu'il absorbe fortement la lumière provenant de couches plus profondes; par contre les flocculi *clairs* indiquent les régions où, par l'effet d'une température très élevée, ou bien encore par des causes d'ordre chimique ou électrique, le rayonnement du gaz l'emporte sur son absorption.

Dans une note présentée à l'Académie Royale Amsterdam, en septembre 1904 [1]), je proposai une explication toute différente des mêmes phénomènes. J'y essayai pour la première fois de rendre compte de la distribution particulière de la lumière dans les photogrammes obtenus au moyen du spectrohéliographe, par la simple considération de la réfraction anomale, que les radiations voisines des raies d'absorption doivent subir en passant à travers un milieu absorbant, dont la densité n'est pas rigoureusement uniforme.

S'il est possible d'expliquer de cette façon les faits observés, nous n'avons plus besoin de recourir à l'hypothèse de l'existence de notables différences dans les conditions d'absorption et d'émission d'un certain gaz ou d'une vapeur en des régions contigues du soleil. De plus, nous *pourrions* admettre que les éléments constitutifs du soleil sont complètement mélangés, les proportions du mélange ne variant qu'avec la distance au centre du soleil.

Notre interprétation ne présuppose donc pas l'existence de masses

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 97, 1905.

d'hydrogène ou de vapeurs de calcium ou de fer, isolées comme des nuages; cela me semble une simplification et par conséquent un avantage; mais même si d'autres considérations nous forçaient à croire à l'existence réelle de pareilles accumulations séparées, lumineuses ou obscures, de substances déterminées, il serait néanmoins nécessaire d'examiner l'effet de la dispersion anomale dans ces amas sur les apparences offertes par le spectrohéliographe.

Lors de ma visite au Solar Observatory de Mount Wilson en août 1907, j'eus l'occasion de me servir du spectrohéliographe de 5 pieds, pour faire quelques expériences relatives à la réfraction anomale.

On pouvait s'attendre à ce que de la lumière, qui provenait d'une source de lumière donnant un spectre continu et traversait un espace où de la vapeur de sodium était inégalement distribuée, présenterait dans la distribution de son intensité des particularités, qui seraient révélées au spectrohéliographe bien plus par les propriétés *réfringentes* de la vapeur que par ses pouvoirs absorbant et émissif. Cette prévision pouvait être soumise au contrôle.

Comme le Solar Observatory avait déjà été doté par son directeur M. Hale d'une installation pour l'étude des phénomènes de dispersion anomale dans la vapeur de sodium, tout à fait semblable à celle que j'ai décrite dans ma note sur la distribution de la lumière dans les bandes de dispersion [1]), les expériences furent rapidement exécutées, grâce aux facilités qu' offrait le laboratoire du mont Wilson.

L'appareil se compose d'un large tube en nickel, long de 60 cm., dont la portion moyenne est placée dans un four électrique; les portions émergentes sont refroidies par un courant d'eau circulant dans un manchon. Le tube contient quelques grammes de sodium et est continuellement relié à une pompe Geryk, pour enlever l'air et les gaz qui s'échappent du sodium pendant les premiers moments du processus d'échauffement. Un dispositif particulier permet de produire dans la vapeur de sodium des variations de densité, dont le sens et la grandeur peuvent être variés et déterminés.

La lumière solaire, venant du miroir M du télescope Snow (fig. 1), de 60 pieds de distance focale, passe à travers le tube T pour tomber sur la fente S du spectrohéliographe. La distance de T à S est d'environ 560 cm. Une lentille L_1 forme une image du soleil à peu près au milieu

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 12, 459, 1907.

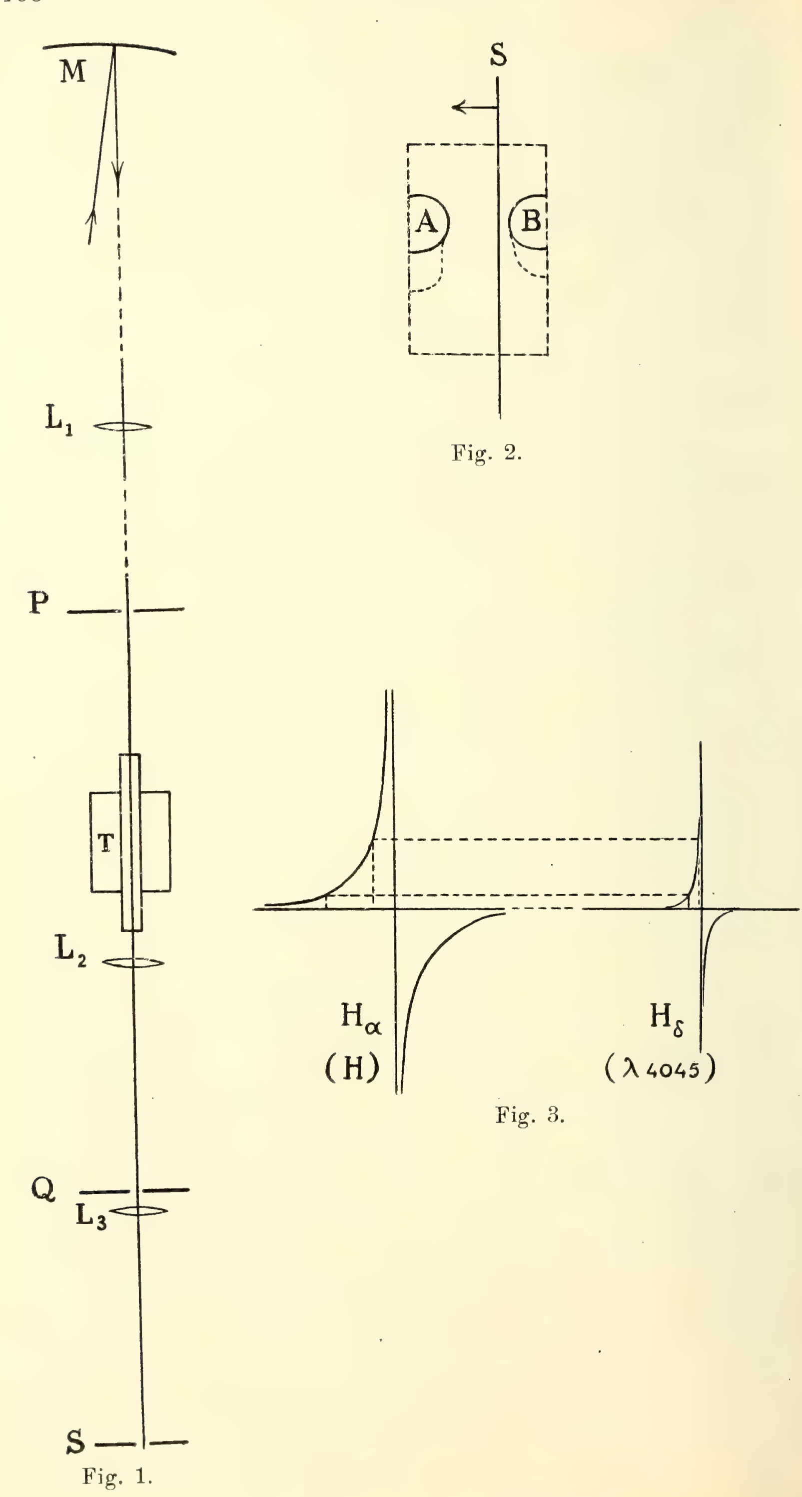


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

du tube *T*. *P* est un diaphragme à fente réglable, dont la lentille L_2 projette une image dans le plan du diaphragme *Q*. Immédiatement en arrière de ce dernier se trouve une lentille L_3, qui forme avec L_2 une image de la section du tube dans le plan de la fente du spectrohéliographe. Dans cette image (fig. 2) les fenêtres rectangulaires des couvercles du tube [1]) se dessinent évidemment avec des bords un peu flous, puisque la section moyenne seule se dessinerait nettement. *A* et *B* sont les projections des minces tubes en nickel, servant à produire les chutes de densité nécessaires. Leur température peut être réglée convenablement en lançant un courant électrique dans l'un et faisant passer un courant d'air dans l'autre. Le refroidissement de l'un des tubes par le courant d'air occasionne une condensation de la vapeur de sodium, de sorte qu'au bout de quelque temps des gouttes de métal fondu sont suspendues au tube et finissent par tomber.

Dès qu'une photographie est faite, la première fente *S* du spectrohéliographe se déplace à travers l'image dans le sens de la flèche, et en même temps la seconde fente, ou fente de la chambre photographique, se meut devant la plaque photographique.

Supposons que les ouvertures *P* et *Q* (fig. 1) soient disposées de telle façon, que l'image de la fente en *P* coïncide exactement avec la fente en *Q*. Alors toute la lumière qui passe par *P* et traverse la vapeur en ligne droite est transmise par *Q*; elle contribue à éclairer l'image de la section du tube. Mais les radiations qui sont déviées dans la vapeur de sodium, au point d'être interceptées par l'écran *Q*, font défaut dans le spectre de la lumière transmise.

Lorsque le four est chauffé graduellement jusqu'à 380° ou 390°, la densité de la vapeur est assez uniforme dans la portion moyenne du large tube et diminue vers les extrémités; or, si la direction du gradient de la densité coïncide sensiblement avec celle du rayon de lumière solaire, même les ondes sujettes à la dispersion anomale dévient à peine du droit chemin. Aussi les raies *D* ont-elles alors dans le spectrohéliographe à peu près leur apparence ordinaire. Si maintenant nous soufflons de l'air à travers le tube *B*, des gradients de densité se produisent tout autour de ce tube, perpendiculairement à son axe. Alors les raies *D* n'ont plus du tout la même apparence en tous les points du champ. Dans le spectre de ces parties là du champ où il y a des gradients sen-

[1]) Ces *Archives*, (2), 12, 459, 1907, figg. 1 et 2.

sibles, les raies D semblent ailées; cela provient de ce qu'elles sont enveloppées de *bandes de dispersion*. Comme la largeur de ces bandes dépend de la grandeur du gradient, il faut que cette largeur varie le long de la raie et atteigne son maximum à l'endroit du spectre correspondant au plan passant par les axes des tubes A et B. A mesure que la distance entre S et B (fig. 2) augmente, la largeur des bandes doit diminuer.

Considérons les images monochromatiques de la section du tube, produites par le spectrohéliographe lorsque la fente de la chambre est placée à différentes distances des raies D.

Lorsque la seconde fente est à λ 5850, en dehors de la région de la bande de dispersion de D_2, l'éclairement du champ est uniforme (Pl. IX, α); on ne voit rien des variations de densité qui existent autour du tube refroidi B, parce que de la lumière de cette longueur d'onde se propage en ligne droite à travers la vapeur.

Avançant jusqu'à λ 5870, nous sommes encore à une distance de D_2 telle, que l'expression $\frac{1-n}{\Delta} = R$ (n représentant l'indice de réfraction, Δ la densité de la vapeur) a une médiocre valeur. Il faut des gradients très prononcés pour dévier les rayons au point qu'ils n'atteignent pas la fente Q, et de pareils gradients ne se trouvent que tout près de la surface du tube B. Aussi obtenons-nous l'image β, dans laquelle B paraît entouré d'une étroite bande sombre.

La troisième photographie, γ, correspond à λ 5877. Pour ces ondes là l'expression $\frac{1-n}{\Delta}$ est plus grande que pour λ 5870, de sorte que des valeurs plus faibles du gradient sont suffisantes pour donner aux rayons une courbure sensible. Il en résulte une plus large bande obscure autour de B [1]).

Les photographies δ et ε furent faites lorsque la seconde fente était placée respectivement sur λ 5881 et λ 5885. Ici c'est le tube A qui fut refroidi au lieu de B. Nous voyons la sombre auréole s'accroître à mesure que la longueur d'onde employée se rapproche de $\lambda_{D_2} = 5890$. Approchant davantage de cette longueur d'onde, tout le champ finirait par s'obscurcir.

---

[1]) Dans cette image le coin inférieur de droite a été coupé par un tube de caoutchouc, qui croisait accidentellement la route du rayon lumineux.

On obtient des résultats semblables en se rapprochant de D_1 à partir des *grandes* longueurs d'onde, donc en employant des ondes pour lesquelles la valeur de $\frac{n-1}{\Delta}$ va en augmentant.

Il suffit d'un petit changement dans la disposition de l'expérience pour obtenir des effets opposés, c'est à dire pour faire en sorte que seuls des rayons ayant subi la réfraction anomale entrent dans le spectrohéliographe, tandis que la lumière normalement réfractée est empêchée d'arriver à la fente. Il faut notamment rendre la fente en P très large et placer en son milieu une tige verticale (une allumette p. ex.), dont l'image tombe exactement sur la fente en Q. Dans ces circonstances, de la lumière issue des deux parties de l'ouverture P ne peut être transmise par Q que si elle a été déviée par la vapeur. C'est ainsi que les photographies ζ, η et θ ont été obtenues; la seconde fente correspondait successivement à λ 5884, λ 5886 et λ 5889. S'il n'y avait pas eu de gradients de densité, tout le champ aurait été obscur; l'existence de régions *claires* prouve qu'il y avait des gradients de densité. Pour les photographies ζ et η c'est le tube B qui fut refroidi, pour θ le tube A.

Voici la conclusion générale que l'on peut tirer de ces expériences.

Lorsqu'on examine au moyen du spectrohéliographe la lumière qui passe par une vapeur absorbante et qu'on place la fente de la chambre noire de l'appareil *au bord* d'une bande de dispersion, des irrégularités marquées dans l'éclairement du champ n'apparaissent qu' aux endroits de l'image qui correspondent à des régions où le gradient de densité dans la vapeur est *grand*. A mesure que le fente se *rapproche du milieu* de la bande de dispersion, on peut constater dans l'image des régions où les gradients sont *plus petits* etc. Grâce à la réfraction anomale le spectrohéliographe dévoile donc clairement des particularités dans la distribution de la vapeur, même dans des cas où le pouvoir absorbant ou émissif du milieu n'auraient pas pu révéler une structure.

Nous pouvons maintenant considérer d'un peu plus près la portée de ces constatations au point de vue des phénomènes astrophysiques.

Supposons que nous ayons une grande masse de vapeur absorbante, d'une densité moyenne telle que, si elle était uniformément distribuée, ses raies d'absorption se montreraient étroites, et à une température et dans des conditions de luminescence telles, que les raies d'emission sont très faibles. Dès que la densité de la masse n'est plus uniforme, certaines

parties, traversées par la lumière provenant d'une autre source, peuvent faire apparaître des bandes de dispersion sombres ou claires, dont la largeur et l'intensité dépassent de beaucoup celles des raies d'absorption ou d'émission.

Voilà comment il est *possible* que la réfraction anomale joue un rôle très important dans la production de ces phénomènes, que l'astrophysicien observe à l'aide du spectroscope ou du spectrohéliographe; voyons jusqu'à quel point cela est *probable*.

On pourrait être tenté d'objecter, par exemple, que dans nos expériences l'emploi d'une source de lumière étroite et nettement limitée, placée à une assez forte distance derrière la vapeur, semblait une condition nécessaire pour l'observation d'effets de dispersion marqués, et que sur le soleil de semblables circonstances sont loin de se présenter. En effet, le corps solaire, quelle que puisse être la nature de la photosphère, est une grande masse incandescente, immédiatement enveloppée par les vapeurs absorbantes, de sorte que la „source de lumière", considérée d'un point de la chromosphère, est vue sous un angle solide voisin de 2π. La couche renversante et la chromosphère ont souvent été comparées à une mince couche de vernis, transparente et possédant un pouvoir absorbant sélectif, recouvrant un globe lumineux (p. ex. phosphorescent). Il semble fort peu probable que la réfraction par les gradients de densité d'une pareille enveloppe transparente soit capable de troubler à un degré sensible l'éclat uniforme de ce globe.

Cependant cette comparaison nous induit en erreur, parce qu'elle nous fait perdre de vue qu'il existe nécessairement un rapport entre la dimension absolue et les gradients de la densité. Faite convenablement, elle nous conduit au résultat contraire et nous apprend que la réfraction dans l'atmosphère solaire doit modifier considérablement la distribution de la lumière sur le disque solaire.

Si nous voulons nous former une image, à échelle réduite, du soleil considéré comme corps réfringent, nous devons réduire les rayons de courbure des rayons lumineux dans le même rapport que le diamètre, p. ex. au 10^{10}-ième (de façon à donner à la photosphère un diamètre de 14 cm.)

On voit d'après l'équation

$$\frac{d\Delta}{ds} = \frac{1}{R\rho} \quad (1)$$ [1]

[1]) Ces *Archives*, (2), 12, 472, 1907.

que, pour une valeur donnée de la constante de réfraction R, le rayon de courbure ρ d'un rayon de lumière est inversement proportionnel au gradient de densité $\frac{d\Delta}{ds}$ dans la direction du centre de courbure. Dans notre image nous devons donc prendre les gradients de densité 10^{10} fois plus grands que sur le soleil.

Supposons qu'à un certain niveau dans l'atmosphère solaire il y ait des variations irrégulières de la densité, du même ordre de grandeur que le gradient de densité radial (vertical) dans notre atmosphère terrestre, c. à d. 16×10^{-10} [1]). Aux points correspondants de notre image nous devons donc poser $\frac{d\Delta}{ds} = 16$. Si la couche de „vernis" présentait réellement plusieurs gradients de densité de cet ordre de grandeur, elle serait fort différente d'un vernis transparent ordinaire, et serait certainement capable de troubler l'éclat uniforme du fond, à peu près comme une couche de perles de verre ou de grains de sagou gonflés. Même des rayons normalement réfractés seraient sensiblement déviés dans une enveloppe de ce genre. Car si dans notre équation (1) nous posons $\frac{n-1}{\Delta} = R = 0{,}5$ et $\frac{d\Delta}{ds} = 16$, nous trouvons $\rho = 0{,}125$ cm., de sorte que la courbure moyenne de ces rayons est déjà suffisante pour produire des variations sensibles dans la divergence des rayons, dans leur marche à travers une couverture de 0,1 cm. seulement.

Des ondes subissant la réfraction anomale sont évidemment dispersées davantage par le même milieu. Considérons une substance absorbante qui, à un certain niveau, n'existe par exemple que pour un centième dans l'atmosphère solaire, considérée comme un mélange parfait. Ses gradients de densité ne sont alors que $\frac{1}{100}$ de ceux du mélange. D'autre part, la constante de réfraction pour des radiations voisines d'une des raies d'absorption peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1000 à 2000.

---

[1]) L'existence fréquente de gradients de densité presque perpendiculaires aux rayons du soleil est devenue de plus en plus probable, depuis que le professeur HALE a rendu de plus en plus évidente l'existence de tourbillons solaires, dans lesquels les courants de convection (particulièrement dans les taches solaires) sont assez intenses pour produire la décomposition magnétique des raies d'absorption (voir *Nature*, 78, 368—370, août 1908).

Avec $R = 1600$ (observé dans la vapeur de sodium, ces *Archives*, (2), 12, 473, 1907), notre équation (1) devient,

$$\frac{1}{100}\frac{d\Delta}{ds} = \frac{1}{1600\,\rho}.$$

A un niveau où, dans notre image, les gradients de densité irréguliers de l'enveloppe ont une valeur moyenne $\frac{d\Delta}{ds} = 16$, l'équation donne

$$\rho = 0{,}004 \text{ cm.}$$

Il est évident que dans ces conditions des rayons peuvent aisément être déviés de 90° et plus dans la mince lamelle de matière transparente qui couvre le globe, et donner lieu ainsi à une distribution très irrégulière de la lumière dans les photographies de ce globe, obtenues au moyen du spectrohéliographe.

Cette conclusion s'applique tout aussi bien au véritable soleil. Cela résulte immédiatement de notre *seule* hypothèse, qu'à un certain niveau il existe des gradients de densité irréguliers, d'une grandeur comparable à celle du gradient vertical de l'atmosphère terrestre. On peut s'attendre à ce qu' à des niveaux inférieurs ce soient des gradients plus grands qui prédominent et à des niveaux supérieurs des gradients plus petits. Comme il est à peine douteux que cette supposition soit légitime, nous pouvons conclure que l'existence d'une influence notable de la dispersion anomale sur les phénomènes astrophysiques est non seulement possible, mais même *infiniment probable*, malgré l'absence de sources de lumière en forme de fente.

Bien que nous soyons libres d'admettre que les phénomènes observés sur le disque solaire au moyen du spectrohéliographe sont dus en partie à une absorption et à un rayonnement sélectifs, dépendant de diverses conditions de température ou de luminescence, nous pouvons néanmoins examiner les conclusions auxquelles nous serions conduits en considérant uniquement les effets de la réfraction dans un mélange de vapeurs.

La composition de l'atmosphère solaire ne saurait être la même à tous les niveaux. A mesure que le niveau s'abaisse, la proportion des molécules lourdes doit augmenter; mais il serait dangereux de faire des conjectures au sujet de l'ordre dans lequel les éléments doivent se succéder,

eu égard à des condensations possibles et aussi parce que la pression du rayonnement s'oppose à la pesanteur, à un degré qui dépend de la grandeur des particules, et par conséquent de nombreuses circonstances inconnues qui se présentent sur le soleil.

Toujours est-il que pour chaque élément il doit y avoir un niveau où la proportion de cet élément dans le mélange est un maximum. Les propriétés réfringentes des couches successives seront donc régies par *différents* éléments. Une photographie faite à l'aide du spectrohéliographe dans une raie de l'hydrogène présente une structure, qui dépend évidemment de la distribution de tout l'hydrogène présent dans les couches successives, mais est déterminée principalement par les gradients de densité dans une couche assez élevée; par contre, une photographie faite avec une raie du fer, de même intensité, révèle surtout la structure dans des régions relativement basses. C'est ce qui explique la différence de caractère des photographies obtenues au moyen de la lumière du fer et de l'hydrogène.

D'autre part, il doit être possible d'obtenir des photographies presque identiques avec des raies différentes, à condition qu'elles appartiennent au même élément, ou à des éléments qui sont le plus fortement représentés au même niveau à peu près dans le soleil; mais il y a encore une autre condition qui doit être satisfaite, notamment celle-ci, que la fente de la chambre noire laisse passer des rayons *de même réfrangibilité* dans les deux cas. Si par exemple la fig. 3 représente la courbe de dispersion dans le voisinage de $H\alpha$ et $H\delta$, la largeur et la situation de la fente de la chambre noire doivent être choisies de telle façon, qu'elle ne laisse entrer que des rayons correspondant pour les deux bandes de dispersion à des portions de courbe enfermées entre des ordonnées égales [1]).

Hale et Ellerman ont trouvé récemment que, tandis que les raies

---

[1]) Des radiations placées à peu près symétriquement de part et d'autre d'une raie d'absorption, et répondant à la relation $n-1=1-n'$ entre les indices de réfraction n et n' du milieu pour ces ondes, doivent donner sensiblement le même résultat héliographique pour la plus grande partie du disque. Cela résulte d'une discussion des diverses possibilités au sujet de la position relative des gradients de densité et de la source de lumière. Par conséquent une plaque $H\delta$, obtenue en plaçant la fente de la chambre noire au centre de la raie, de façon à embrasser toute la largeur de cette bande d'absorption assez étroite, différera à peine, à première vue, d'une photographie faite avec une des ailes seulement.

$H\beta$, $H\gamma$ et $H\delta$ donnent sensiblement le même résultat, des photographies faites à la lumière de la raie $H\alpha$, beaucoup plus forte, en diffèrent notablement à plus d'un point de vue. Dans ces photographies des flocculi clairs se présentent en des endroits où rien de correspondant ne s'observe avec $H\delta$. De plus, les flocculi obscurs de $H\alpha$, tout en présentant la même situation et la même forme qu'avec $H\delta$, sont cependant plus étendus. Dans certains cas de petites plages sombres dans $H\delta$ n'existent pas dans $H\alpha$, ou sont du moins plus faibles [1]).

De pareilles différences semblent avoir le même caractère que celles que l'on observe entre des photographies faites avec la fente dans les larges bandes du calcium H et K, à diverses distances de la raie centrale. Elles peuvent s'expliquer de la même façon, en admettant que les rayons employés dans les photographies $H\alpha$ sont en moyenne plus fortement réfractés que ceux employés dans les photographies $H\delta$, pour les mêmes gradients de densité. Aussi n'est-il pas impossible qu'aux bords de $H\alpha$ on puisse choisir des radiations telles, qu'elles donnent des résultats spectrohéliographiques en tous points semblables à ceux ob nus avec $H\delta$.

Que des raies d'éléments différents peuvent donner des résultats spectrohéliographiques fort ressemblants, c'est ce qui est prouvé par l'exemple du calcium et du fer. Parmi la belle collection de photographies obtenues au Mount Wilson, j'ai vu plusiers épreuves, obtenues avec une raie du fer (λ 4045), qui ressemblaient fort à certaines épreuves faites avec la raie H_1 du calcium et appartenant à la série de la même journée. Comme les poids atomiques du calcium et du fer ne sont pas très différents et que par conséquent les niveaux de leur maximum de densité ne sont probablement pas fort éloignés l'un de l'autre, la réfraction produite par ces éléments peut révéler les gradients de densité de la même couche à peu près de l'atmosphère solaire. Il en résultera une distribution semblable de la lumière dans les deux photographies, à condition que l'on emploie dans les deux cas des rayons de même réfrangibilité. Or, cette condition peut être remplie en plaçant la fente de la chambre noire dans des régions correspondantes du spectre, de la façon indiquée par la fig. 3, où l'on doit se représenter les raies de l'hydrogène remplacées par la raie H du calcium et celle du fer.

---

[1]) *Memorie Soc. Spettroscopisti Italiani*, 37, 99, 1908.

On ne saurait trouver pareille similitude avec des raies du calcium et de l'hydrogène.

Il nous faudra évidemment bien d'autres preuves, avant de pouvoir décider si la dispersion anomale est oui ou non l'agent principal qui détermine l'apparence floconneuse du disque solaire. Il faudra comparer des photographies faites avec diverses raies de différents éléments. Le puissant spectrohéliographe de 30 pieds du „tower telescope" de Mount Wilson convient particulièrement bien à ce genre de recherches, non seulement à cause de sa forte dispersion, permettant d'employer même de fines raies, mais surtout par ce qu'il est muni de trois fentes pour la chambre noire, de sorte qu'on pourra obtenir des photographies simultanément pour trois raies. Grâce à ce dispositif, on peut obtenir des images monochromatiques du soleil réellement comparables, puisqu' on élimine ainsi l'influence d'une réfraction variable dans notre atmosphère, qui ordinairement constitue un élément perturbateur.

Je suis très reconnaissant à M. le professeur George E. Hale de m'avoir donné l'occasion de faire des recherches au Mount Wilson Solar Observatory, et surtout de l'intérêt qu'il porta aux problèmes posés par l'application du principe de la réfraction anomale en astrophysique. Je remercie également MM. F. Ellerman, W. S. Adams et le Dr. C. M. Olmsted pour l'appui qu'ils m'ont prêté et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés.

Utrecht, août 1908.

ÉQUILIBRES DANS LES SYSTÈMES QUATERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

I. Le système

EAU—CHLORURE DE SODIUM—CHLORURE DE BARYUM—CHLORURE CUIVRIQUE
(en collaboration avec Mlle **W. C. DE BAAT**).

1. Introduction.

Dans une note précédente l'un de nous [1]) a fait l'examen théorique de quelques cas d'équilibre dans les systèmes quaternaires et a considéré en même temps quelques cas étudiés expérimentalement. Nous allons nous occuper maintenant d'un cas très simple; à la température à laquelle nous avons limité ces recherches, notamment 30°, il ne se présente dans le système considéré que trois phases solides, savoir $NaCl$, $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et $CuCl^2 . 2\,H^2O$.

Avant d'examiner les systèmes quaternaires, nous allons parler des quatre systèmes ternaires:

a. Eau—chlorure de sodium—chlorure cuivrique,
b. Eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum,
c. Eau—chlorure de baryum—chlorure cuivrique,
d. Chlorure de sodium—chlorure de baryum—chlorure cuivrique.

2. Les systèmes ternaires.

a. Le système eau—chlorure de sodium—chlorure cuivrique.

Dans ce système il n'y a que deux phases solides, savoir $NaCl$ et $CuCl^2 . 2\,H^2O$; les déterminations par la méthode des restes n'ont fourni aucune indication quant à l'existence d'un chlorure de cuivre anhydre ou d'un sel double.

---

[1]) Schreinemakers, ces *Archives*, (2), 14, 354, 1909.

Ainsi que le montre le tableau 1, l'isotherme ne se compose que de deux courbes, la courbe de saturation du solide $CuCl^2 . 2 H^2O$ et celle du solide $NaCl$; cette dernière a une bien plus grande étendue que la première. Leur point d'intersection fait connaître la solution saturée à la fois par les deux solides; elle contient 10,25 % $NaCl$, 36,86 % $CuCl^2$ et par conséquent 52,89 % d'eau.

Si l'on détermine la composition des solutions sur 100 parties d'eau, on trouve que la solution aqueuse saturée de $CuCl^2 . 2 H^2O$ contient 78,4 parties de $CuCl^2$; celle saturée de $NaCl$ contient 36 parties de ce sel, alors que la solution saturée à la fois par les deux contient 69,7 parties de $CuCl^2$ et 19,4 de $NaCl$. Il s'ensuit que la solubilité de $CuCl^2 . 2 H^2O$ dans l'eau pure est abaissée par l'addition de $NaCl$ et celle de $NaCl$ abaissée par l'addition de $CuCl^2$. C'est ce que prouve d'ailleurs la représentation dans un triangle au moyen du tableau 1; on voit alors que les droites, qui relient la solution saturée de $NaCl$ à $CuCl^2$, et même à $CuCl^2 . 2 H^2O$, sont tout entières dans le champ des solutions sursaturées; il en est de même de la droite qui relie à $NaCl$ la solution saturée de $CuCl^2 . 2 H^2O$ dans l'eau.

Il résulte aussi de la représentation graphique, que la droite qui relie les solutions aqueuses saturées de $CuCl^2 . 2 H^2O$ et $NaCl$ s'étend dans le champ des solutions non saturées, de sorte que le mélange de deux solutions saturées binaires donne lieu à une solution ternaire non saturée.

Tableau 1.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
% $NaCl$	% $CuCl^2$	% $NaCl$	% $CuCl^2$	
0	43.95	—	—	$CuCl^2 . 2 H^2O$
3.10	41.14	0.51	68.58	"
4.28	41.06	1.27	68.34	"
6.41	39.40	1.25	69.03	"
10.25	36.86	34.67	41.54	$CuCl^2 . 2 H^2O + NaCl$
12.02	32.38	—	—	$NaCl$
12.25	32.40	75.75	9.08	"
13.54	28.64	66.75	10.75	"
15.40	23.72	—	—	"
18.44	16.98	—	—	"
20.61	11.03	—	—	"
26.47	0	—	—	"

b. Le système eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum.

Dans ce système les circonstances sont également très simples, puisqu'il n'y a que deux phases solides, savoir $NaCl$ et $BaCl^2 . 2\, H^2O$. Nous n'avons observé ni une déshydratation de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ ni la formation d'un sel double, de sorte qu'ici encore l'isotherme ne se compose que deux courbes de saturation. Si l'on porte dans un triangle les déterminations communiquées au tableau 2, on constate que la courbe de saturation de $NaCl$ solide est très courte, tandis que celle de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ est plus étendue. On voit aussi immédiatement que la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau est diminuée par l'addition de $BaCl^2$ ou de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ et celle de ce dernier sel est également diminuée par l'addition de $NaCl$.

Si l'on fait passer une droite par les deux points qui représentent les solutions aqueuses saturées de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ et $NaCl$, on trouve que cette droite passe en partie dans le champ de non-saturation et en partie dans celui représentant des complexes de solutions et de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ solide. Nommant A la solution aqueuse saturée de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ et B celle de $NaCl$, il s'ensuit qu'en ajoutant à A des quantités croissantes de B on observe d'abord une précipitation de $BaCl^2 . 2\, H^2O$ solide, puis ce sel se dissout de nouveau et il se forme une solution non saturée. Si l'on opère inversement, c. à d. que si l'on ajoute à B des portions successives de A, la solution est d'abord non saturée, puis elle se sature et il se dépose du $BaCl^2 . 2\, H^2O$ solide. Jamais $NaCl$ solide n'est mis en liberté.

Tableau 2.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/₀ $NaCl$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $NaCl$	°/₀ $BaCl^2$	
26.47	0	—	—	$NaCl$
25.28	2.28	84.41	0.49	"
23.74	3.79	±20	±20	$NaCl + BaCl^2 . 2\, H^2O$
23.98	3.80	±30	±10	"
23.79	3.79	±34	± 5	"
20.25	5.76	2.31	75.40	$BaCl^2 . 2\, H^2O$
17.89	8.19	1.46	77.66	"
13.39	12.25	—	—	"
10.06	15.83	0.96	77.95	"
5.39	20.93	—	—	"
2.76	24.24	0.04	78.45	"
0	27.6	—	—	"

On voit dans ce tableau que la compositiou de la solution, saturée à la fois par *NaCl* et par $BaCl^2 . 2 H^2O$, a été déterminée trois fois; les restes correspondants n'ont pas été analysés. et le tableau ne donne que les compositions des complexes correspondants; il en résulte clairement que ces solutions sont saturées par les deux sels.

c. Le système eau—chlorure de baryum—chlorure cuivrique.

Ici encore il n'y a que deux phases solides: $CuCl^2 . 2 H^2O$ et $BaCl^2 . 2 H^2O$; nous n'avons trouvé ni déshydratation ni formation de sel double. Nous avons cependant vu quelquefois des cristaux de $BaCl^2 . 2 H^2O$ qui étaient colorés partiellement en vert. Nous n'avons pas pu décider si cette coloration résultait d'une inclusion d'eau-mère ou de la formation de cristaux mixtes. L'analyse des restes prouve incontestablement que dans nos recherches il ne s'est pas formé de cristaux mixtes, ce qui n'exclut pas tout à fait la possibilité de leur existence ; en ce cas l'isotherme déterminée représenterait en tout ou en partie des états métastables.

A l'aide du tableau 3 on peut tracer l'allure de l'isotherme dans un triangle.

Tableau 3.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		Phase solide
°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $CuCl^2$	
0	43.95	—	—	$CuCl^2 . 2 H^2O$
1.25	42.45	—	—	"
3.08*	42.07*	—	—	"
2.71	42.34	25.63	36.36	$CuCl^2 . 2 H^2O + BaCl^2 . 2 H^2O$
2.73	42.38	10.84	57.30	"
2.84	41.18	—	—	$BaCl^2 . 2 H^2O$
3.98	37.42	72.34	6.00	"
5.49	30.76	73.18	3.99	"
10.13	21.76	76.49	2.50	"
17.08	11.49	76.17	1.51	"
22.78	5.13	71.62	0.35	"
27.6	0	—	—	"

La représentation graphique prouve que la courbe de saturation de $CuCl^2 . 2 H^2O$ est très courte; la solution marquée d'un astérisque cor-

respond à un point du prolongement métastable de cette solution. On reconnaît immédiatement que la solubilité de $BaCl^2 . 2H^2O$ dans l'eau pure est fortement diminuée par l'addition de $CuCl^2$ ou $CuCl^2 . 2H^2O$. Si nous nommons S_a la solution aqueuse saturée de $BaCl^2 . 2H^2O$ et S_b celle de $CuCl^2 . 2H^2O$ et que l'on mène la droite $S_a S_b$, cette droite se trouve en partie dans le champ non saturé, en partie dans le champ représentant les complexes de solution et de $BaCl^2 . 2H^2O$. Il en résulte que par mélange des deux solutions S_a et S_b on obtient ou bien une solution non saturée, ou bien une solution saturée par précipitation de $BaCl^2 . 2H^2O$ solide. Le premier cas se présente lorsqu'on prend une petite quantité de solution S_a, le second lorsqu'on prend une grande quantité de cette solution.

d. Le système: chlorure de sodium—chlorure de baryum—chlorure cuivrique.

La température de 30° étant encore bien plus basse que la température eutectique du système, nous n'avons pas eu à analyser de phases liquides.

3. LE SYSTÈME QUATERNAIRE.

Les seules phases solides qui se présentent dans les systèmes quaternaires sont $NaCl$, $BaCl^2 . 2H^2O$ et $CuCl^2 . 2H^2O$; là encore on ne constate ni déshydratation ni formation de sels doubles, de sorte que les équilibres qui se manifestent à 30° sont très simples. Nous allons les représenter au moyen d'un tétraèdre, dont les sommets sont constitués par les composantes H^2O, $NaCl$, $CuCl^2$ et $BaCl^2$. Nous allons considérer deux projections orthogonales de cette représentation dans l'espace,[1]) notamment une projection sur le plan $NaCl$—$BaCl^2$—$CuCl^2$ et une autre sur un plan parallèle aux arêtes H^2O—$CuCl^2$ et $NaCl$—$BaCl^2$ du tétraèdre; la première projection est représentée fig. 1, l'autre fig. 2; toutes deux sont plus ou moins schématiques. Pour faciliter la compréhension, les points correspondants des deux figures sont représentés par les mêmes lettres.

L'hydrate $CuCl^2 . 2H^2O$ est représenté par Cu^2; on voit qu'il est placé sur l'arête H^2O—$CuCl^2$; de même l'hydrate $BaCl^2 . 2H^2O$, représenté par Ba^2, se trouve sur le côté H^2O—$BaCl^2$.

[1]) Voir p. 364 de ce même tome.

Les systèmes ternaires considérés ci-devant sont figurés sur les faces du tétraèdre; c'est ainsi que *ae* et *eb* sont les courbes de saturation de $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$ dans le système ternaire H^2O—$NaCl$—$BaCl^2$; *a* est la solution saturée de $NaCl$, *b* la solution saturée de $BaCl^2.2H^2O$. La solution saturée à la fois par les deux sels est représentée par *e*. L'isotherme du système ternaire H^2O—$NaCl$—$CuCl^2$ est figurée par les deux courbes *ad* et *dc*; la première indique les solutions saturées de $NaCl$, la seconde celles saturées de $CuCl^2.2H^2O$; leur point d'intersection *d* représente une solution saturée à la fois par les deux sels. Les courbes *bf* et *cf* forment l'isotherme du système ternaire: H^2O—$BaCl^2$-$CuCl^2$; la première est la courbe de saturation de $BaCl^2.2H^2O$, la seconde celle de $CuCl^2.2H^2O$.

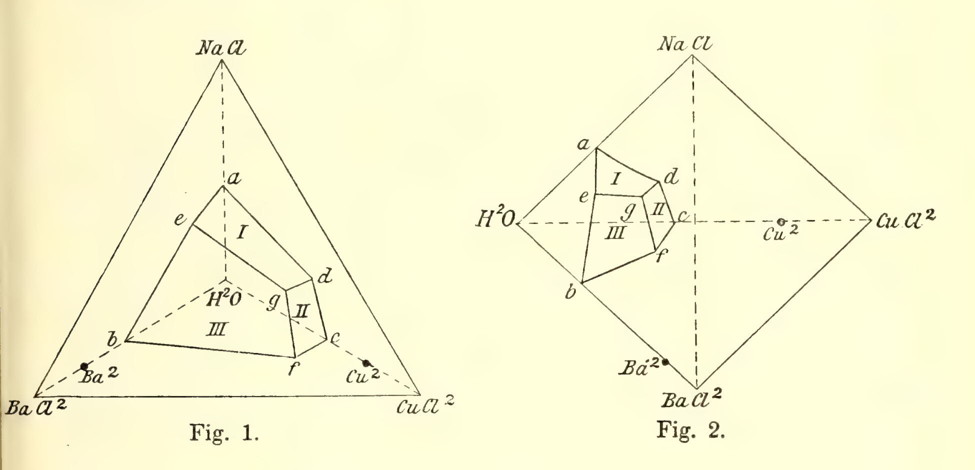


Fig. 1. Fig. 2.

Les équilibres quaternaires sont représentés par les trois surfaces de saturation I, II et III, les trois courbes de saturation *gd*, *ge* et *gf* et le point de saturation *g*. La surface de saturation I donne les solutions quaternaires saturées de $NaCl$; II est la surface de saturation de l'hydrate $CuCl^2.2H^2O$ et III celle de $BaCl^2.2H^2O$. Le point *g*, où se rencontrent les trois surfaces et les trois courbes, représente une solution saturée à la fois par $NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$. Les trois courbes de saturation représentent des solutions saturées par deux des solides; celles de *eg* sont saturées par $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$, celles de *dg* par $NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$ et enfin celles de *gf* par $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$.

L'allure de courbes *dg*, *eg* et *fg* à été déterminée; elle est donnée par le tableau 4.

Tableau 4.

Solutions saturées à 30° par $NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$.

Compositions en poids

	de la solution			du reste		
	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$
Point *d*	10.25	36.86	0	34.67	41.54	0
	10.75	36.50	0.98	41.49	35.38	0.30
Point *g*	10.49	36.12	1.97	21.35	39.26	16.03

Solutions saturées à 30° par $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$.

Compositions en poids

	de la solution			du reste		
	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$
Point *e*	23.85	0	3.80	±30	0	±10
	20.75	8.68	3.17	45.28	1.39	36.02
	17.17	18.11	2.58	43.45	3.35	35.64
	14.02	25.92	2.12	41.40	5.71	34.41
Point *g*	10.49	36.12	1.97	21.35	39.26	16.03

Solutions saturées à 30° par $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$

Compositions en poids

	de la solution			du reste		
	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$	°/₀ $NaCl$	°/₀ $CuCl^2$	°/₀ $BaCl^2$
Point *f*	0	42.36	2.72	0	36.36	25.63
	2.95	40.33	2.46	0.68	34.17	39.75
	5.79	38.73	2.21	1.26	36.74	36.68
Point *g*	10.49	36.12	1.97	21.35	39.26	16.03

On voit par ce tableau que non seulement les compositions des solutions ont été déterminées, mais encore celles des restes. Ces dernières compositions permettent notamment de décider quelles sont les phases solides qui sont en équilibre avec la solution. On trace notamment la droite qui joint la solution au reste correspondant. Si la solution n'est saturée que par une seule substance solide, la droite de conjugaison passe par le point qui représente cette substance. Si la solution est saturée par deux substances solides, la droite de conjugaison coupe la droite qui joint les points représentatifs de ces deux solides; si la solution est saturée par trois substances solides, la droite de conjugaison coupe le triangle ayant les trois solides comme sommets. On peut effec-

tuer les constructions dans toute projection; un exemple en fut déjà donné antérieurement à propos du système quaternaire: eau—alcool—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium, où la construction fut appliquée à une projection oblique [1]).

Mais les constructions sont bien plus simples, et pleinement conformes à la géométrie représentative ordinaire, lorsqu'on remplace le tétraèdre équilatéral par un tétraèdre rectangle. Si l'on place p. ex. l'angle droit en H^2O, les triangles H^2O—$NaCl$—$BaCl^2$, H^2O—$NaCl$—$CuCl^2$ et H^2O—$BaCl^2$—$CuCl^2$ deviennent rectangles isocèles; mais le triangle $NaCl$—$BaCl^2$—$CuCl^2$ reste équilatéral. Si l'on projette la solution et le reste correspondant sur deux des faces rectangles, toutes les constructions s'effectuent aisément.

Si l'on opère de cette façon pour la solution g et le reste correspondant, la construction montre que la droite de conjugaison coupe le triangle dont les sommets sont $NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$. Tel doit être le cas, lorsque la solution est saturée par les trois substances; mais l'inverse n'est pas nécesssairement vrai, car la ligne de conjugaison coupe bien d'autres triangles encore, p. ex. le triangle $NaCl$—$BaCl^2$—$CuCl^2$. Il n'y a donc pas là un critérium certain; ce critérium fait de même défaut dans les systèmes ternaires, lorsqu'une solution est saturée par deux substances solides; on n'obtient qu'une confirmation. Mais si l'on prend une solution quaternaire, saturée par deux substances solides, p. ex. $NaCl$ et $BaCl^2.H^2O$, et son reste correspondant, il en est tout autrement. La droite de conjugaison doit alors couper la ligne $NaCl$—$BaCl^2.2H^2O$ et pas d'autre, comme $NaCl$—$BaCl^2$; ce serait en général une bien grande particularité, si la droite de conjugaison coupait deux ou plusieurs droites, reliant entr'elles des phases solides.

Nous avons trouvé maintenant, que les solutions de la courbe dg sont saturées par $NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$, celles de eg par $NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$ et celles de fg par $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$, de sorte que g est saturé par $NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$, comme le confirmait la construction.

Il résulte immédiatement de là quelles sont les phases solides qui saturent les solutions des surfaces de saturation I, II et III; notamment I est saturé par $NaCl$, II par $CuCl^2.2H^2O$ et III par $BaCl^2.2H^2O$.

Pour confirmer que les solutions de la surface III sont saturées de

[1]) F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 59, 663, 1907.

$BaCl^2.2H^2O$, nous avons analysé une solution de cette surface et son reste. Nous avons trouvé pour la composition de la solution:

$$9.72\ {}^0/_0\ NaCl \quad 1.84\ {}^0/_0\ BaCl^2 \quad 34.98\ {}^0/_0\ CuCl^2$$

et pour celle du reste:

$$1.15\ {}^0/_0\ NaCl \quad 74.01\ {}^0/_0\ BaCl^2 \quad 4.53\ {}^0/_0\ CuCl^2;$$

la ligne de conjugaison passe par le point, qui représente l'hydrate $BaCl^2.2H^2O$.

Résumant tout ce qui vient d'être exposé, il se présente les équilibres suivants:

1. Points de saturation.

a	saturé	de	$NaCl$
b	„	„	$BaCl^2.2H^2O$
c	„	„	$CuCl^2.2H^2O$
d	„	„	$NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$
e	„	„	$NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$
f	„	„	$BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$
g	„	„	$NaCl$, $BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$.

2. Courbes de saturation.

ae et *ad*	courbes	de	saturation	ternaires	de	$NaCl$
be „ *bf*	„	„	„	„	„	$BaCl^2.2H^2O$
cd „ *cf*	„	„	„	„	„	$CuCl^2.2H^2O$
ge	„	„	„	quaternaires	„	$NaCl$ et $BaCl^2.2H^2O$
gd	„	„	„	„	„	$NaCl$ et $CuCl^2.2H^2O$
gf	„	„	„	„	„	$BaCl^2.2H^2O$ et $CuCl^2.2H^2O$.

3. Surfaces de saturation.

I	Surface	de	saturation	de	$NaCl$
II	„	„	„	„	$CuCl^2.2H^2O$
III	„	„	„	„	$BaCl^2.2H^2O$.

Dans ce qui précède nous avons projeté de deux façons la représentation dans l'espace à l'intérieur du tétraèdre; en général deux projections sont nécessaires, et aussi suffisantes, pour en déduire la représentation dans l'espace, et par conséquent la composition des phases. Prenons p. ex. la solution *g*, représentée dans les deux figures par le point *g*; on doit se représenter ces figures construites de telle sorte que les coordonnées de ces points puissent être évaluées.

Posant la composition de la solution g:

$$x\ {}^{0}/_{0}\ NaCl,\ y\ {}^{0}/_{0}\ BaCl^2,\ z\ {}^{0}/_{0}\ CuCl^2 \text{ et } u\ {}^{0}/_{0} \text{ d'eau},$$

de sorte que

$$x + y + z + u = 100$$

on a

$$x + \frac{1}{3}u = p,\ y + \frac{1}{3}u = q,\ z + \frac{1}{3}u = r.$$

Cela résulte de la fig. 1, lorsqu'on représente par p, q et r les distances de g aux côtés $BaCl^2$—$CuCl^2$, $NaCl$—$CuCl^2$, $NaCl$—$BaCl^2$. Il va de soi que, comme d'ordinaire, les distances p, q et r doivent être mesurées parallèlement aux côtés du triangle; d'ailleurs $p + q + r = 100$.

Si dans la fig. 2 on représente par a et b les distances de g aux droites $NaCl$—$BaCl^2$ et H^2O—$CuCl^2$, on a

$$u - z = 2a \text{ et } x - y = 2b.$$

Ces équations, combinées aux précédentes, suffisent pour trouver x, y, z et u, et par conséquent pour déterminer la composition de la solution g.

II. Les systèmes

CHLORURE DE CUIVRE—CHLORURE DE BARYUM—CHLORURE D'AMMONIUM—EAU et SULFATE DE CUIVRE—SULFATE DE LITHIUM—SULFATE D'AMMONIUM—EAU.

---

1. Introduction.

Dans le système eau—chlorure de sodium—chlorure de baryum—chlorure de cuivre, qui a été traité au chapitre I, les circonstances qui se présentaient étaient très simples, puisqu' à 30° il n'y avait pas d'autres phases solides que $NaCl$, $BaCl^2 . 2H^2O$ et $CuCl^2 . 2H^2O$. Dans les systèmes que nous allons examiner maintenant, il se forme des sels doubles, notamment, dans le premier système: $CuCl^2 . 2NH^4Cl . 2H^2O$; dans le second $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4 . 6H^2O$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$; ici les circonstances seront donc plus compliquées.

2. Le système

chlorure de cuivre—chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau.

Avant d'examiner les équilibres quaternaires déterminés à 30°, nous parlerons rapidement des équilibres ternaires.

a. Le système: chlorure de cuivre—chlorure de baryum—eau.

Nous avons déjà parlé de ce système au chap. I. L'isotherme est toute simple: elle ne se compose que de deux courbes de saturation, celles de $CuCl^2 . 2 H^2O$ et de $BaCl^2 . 2 H^2O$.

b. Le système: chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau.

Dans ce système encore les circonstances sont très simples; les seules phases solides sont NH^4Cl et $BaCl^2 . 2 H^2O$; à 30° il ne se forme pas de sel double. L'isotherme ne se compose donc que de deux courbes de saturation; leur point d'intersection représente la solution saturée à la fois de NH^4Cl et $BaCl^2 . 2 H^2O$.

Le tableau 5 réunit les compositions des solutions saturées et des restes correspondants; si l'on trace les droites de conjugaison, on trouve que NH^4Cl et $BaCl^2 . 2 H^2O$ sont les seules phases solides.

Tableau 5.

Compositions en poids à 30°:

de la solution		du reste		Phase solide
% NH^4Cl	% $BaCl^2$	% NH^4Cl	% $BaCl^2$	
0	27.6	—	—	$BaCl^2 . 2 H^2O$
5.71	22.16	0.51	80.07	"
10.06	18.36	—	—	"
13.84	15.42	1.15	79.38	"
20.00	10.89	1.49	79.57	"
24.69	8.33	2.18	78.18	"
25.79	7.95	66.12	19.57	$BaCl^2 . 2 H^2O + NH^4Cl$
26.06	7.99	± 27	± 17	$BaCl^2 . 2 H^2O + NH^4Cl$
27.47	3.56	81.67	0.85	NH^4Cl
29.5	0	—	—	"

c. Le système: chlorure de cuivre—chlorure d'ammonium—eau.

Ce système a déja été examiné antérieurement dans mon laboratoire [1]; à 30° il se forme le sel double $CuCl^2 . 2 NH^4Cl . 2 H^2O$, que dans la suite

[1]) P. A. Meerburg, *Chem. Weekbl.*, I, 551, 1904.

j'appellerai *D*. Le tableau 6 communique quelques-unes des déterminations.

Tableau 6.

Compositions en poids des solutions à 30°.

% NH^4Cl	29.5	28.6	12.1	2.03	0
% $CuCl^2$	0	1.9	15.6	43.2	43.95
Phase solide	NH^4Cl	$NH^4Cl + D$	D	$CuCl^2.2H^2O + D$	$CuCl^2.2H^2O$

d. Le système quaternaire: chlorure de cuivre—chlorure de baryum—chlorure d'ammonium—eau.

Nous nous servirons de nouveau d'un tétraèdre pour représenter les états d'équilibre; les sommets *E, B, C* et *N* représentent les composantes eau, chlorure de baryum, chlorure de cuivre et chlorure d'ammonium. Si l'on projette tout perpendiculairement sur la face *NBC*, on obtient une figure qui est représentée schématiquement fig. 3. Les points B_2, C_2 et *D* représentent les hydrates $BaCl^2.2H^2O$, $CuCl^2.2H^2O$ et le sel double $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$; les points *N, D* et C_2 doivent évidemment être placés en ligne droite.

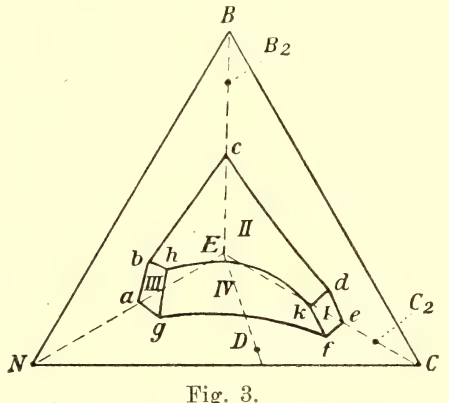


Fig. 3.

La face *ENB* contient les courbes *ab* et *bc*, formant l'isotherme du système ternaire: eau—chlorure d'ammonium—chlorure de baryum; *ab* est la courbe de saturation du chlorure d'ammonium, *bc* celle de $BaCl^2.2H^2O$. L'isotherme du système ternaire eau— chlorure de baryum—chlorure de cuivre est représentée par les courbes *cd* et *de*; *cd* est la courbe de saturation de $BaCl^2.2H^2O$, *de* celle de $CuCl^2.2H^2O$. L'isotherme du système ternaire eau—chlorure d'ammonium—chlorure de cuivre se compose de trois courbes: *ag* est la courbe de saturation du chlorure d'ammonium, *gf* celle du sel double $D = CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$ et *fe* celle de l'hydrate $CuCl^2.2H^2O$.

Les équilibres quaternaires sont représentés par des surfaces de saturation, des courbes de saturation et des points de saturation.

Il y a en tout quatre surfaces de saturation, savoir:

edkf	ou	I, la surface de saturation de	$CuCl^2.2H^2O$,
dkhbc	„	II, „ „ „ „ „	$BaCl^2.2H^2O$,
abhg	„	III, „ „ „ „ „	NH^4Cl,
ghkf	„	IV, „ „ „ „ „	$CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$.

Les surfaces de saturation s'entrecoupent, aussi longtemps qu'on ne considère que des équilibres stables, suivant cinq courbes de saturation, savoir:

bh,	la courbe de saturation de	$NH^4Cl + BaCl^2.2H^2O$,
gh,	„ „ „ „ „	$NH^4Cl + D$,
hk,	„ „ „ „ „	$BaCl^2.2H^2O + D$,
kd,	„ „ „ „ „	$BaCl^2.2H^2O + CuCl^2.2H^2O$,
kf,	„ „ „ „ „	$CuCl^2.2H^2O + D$.

Il y a enfin deux points de saturation, savoir:

h,	une solution saturée de	NH^4Cl, $BaCl^2.2H^2O$ et D,
k,	„ „ „ „	$CuCl^2.2H^2O$, $BaCl^2.2H^2O$ et D.

La situation des diverses courbes de saturation et des points de saturation peut être représentée à l'aide du tableau 7; non seulement les compositions des solutions, mais encore celles des restes correspondants ont été déterminées, de sorte que la méthode des restes permet de déterminer la composition des phases solides.

Tableau 7.

Compositions en poids à 30°:

Point	de la solution			du reste			Courbe de saturation
	% $BaCl^2$	% $CuCl^2$	% NH^4Cl	% $BaCl^2$	% $CuCl^2$	% NH^4Cl	
b	7.97	0	25.83	19.57	0	66.12	
	7.51	0.74	25.14	36.02	0.15	31.05	*bh*
h	7.30	1.73	25.17	16.56	12.69	47.97	
g	0	1.9	28.6	—	—	—	
	3.12	1.77	27.04	0.94	17.07	56.46	*gh*
h	7.30	1.73	25.17	16.56	12.69	47.97	
d	2.71	42.34	0	25.63	36.36	0	
	2.11	41.76	0.87	38.15	35.53	0.25	*dk*
k	2.38	41.58	2.12	21.26	41.83	10.47	
f	0	43.2	2.03	—	—	—	
	0.32	42.6	2.11	0.12	56.21	13.8	*fk*
k	2.38	41.58	2.12	21.26	41.83	10.47	
h	7.30	1.73	25.17	16.56	12.69	47.97	
	9.71	3.45	18.86	35.59	21.98	20.20	
	10.52	6.74	14.24	36.62	21.35	18.43	
	10.33	12.31	9.79	48.80	17.01	13.62	*hk*
	7.68	20.26	6.18	34.60	23.90	17.25	
	4.49	30.76	3.46	32.96	25.42	16.07	
k	2.38	41.58	2.12	21.26	41.83	10.47	

Il résulte de la fig. 3 que le domaine d'existence du sel double est borné d'un côté par la face *ENC*, d'un autre côté par les domaines d'existence de NH^4Cl, $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et $CuCl^2 . 2\,H^2O$; le sel double peut donc coexister comme phase solide avec les solides NH^4Cl, $CuCl^2 . 2\,H^2O$ et $BaCl^2 . 2\,H^2O$.

Par le côté *EB* du tétraèdre on peut mener divers plans; nous en considérerons un, notamment celui passant par le point *D*. Ce plan coupe les deux surfaces de saturation II et IV, de sorte que l'on obtient deux courbes, représentant les équilibres dans le système eau—$BaCl^2$—sel double. Ce système peut être considéré comme un système ternaire; les trois composantes sont alors eau—$BaCl^2$ et le sel anhydre $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl$. La courbe d'intersection avec la surface de saturation II représente ainsi des solutions saturées de $BaCl^2 . 2\,H^2O$, l'intersection avec la surface de saturation IV donne les solutions saturées de $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2\,H^2O$. La solution saturée à la fois par $BaCl^2 . 2\,H^2O$ et $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2\,H^2O$ est représentée par le point d'intersection du plan avec la courbe de saturation *hk*.

Les déterminations sont reproduites au tableau 8.

Tableau 8.

Compositions en poids des solutions à 30°.

% $BaCl^2$	% $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl$	Phase solide
27.6	0	$BaCl^2 . 2\,H^2O$
17.53	10.64	"
10.33	22.10	$BaCl^2 . 2\,H^2O + CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2\,H^2O$
4.79	25.05	$CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2\,H^2O$
0	27.7	"

On peut évidemment mener des plans par les autres arêtes du tétraèdre; mais on trouve alors des circonstances tout autres. Nous considérerons le cas bien simple, où l'on mène par *NE* un plan perpendiculaire à *NBC*; ce plan coupe l'arête *BC* en un point situé à égale distance de *B* et *C*, tous les points de ce plan représentent donc des phases qui contiennent $BaCl^2$ et $CuCl^2$ dans le rapport 1 : 1. Ce plan coupe les trois surfaces de saturation III, IV et II; nous représenterons encore par III, IV et II les courbes d'intersection correspondantes. La courbe III représente alors les solutions saturées de NH^4Cl, la courbe IV les solutions saturées de $CuCl^2 . 2\,NH^4Cl . 2\,H^2O$ et la courbe II les solutions saturées de $BaCl^2 . 2\,H^2O$, qui toutes contiennent $BaCl^2$ et $CuCl^2$ dans le rapport 1 : 1.

3. Le système

sulfate de cuivre—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium—eau.

Les équilibres offerts par ce système à 30° sont représentés dans les figg. 4 et 5; la fig. 4 est une projection orthogonale sur un plan parallèle aux arêtes EL et NC. Les sommets E, N, L et C représentent les composantes H^2O, $(NH^4)^2SO^4$, Li^2SO^4 et $CuSO^4$; L_1 et C_5 sont les hydrates $Li^2SO^4 . H^2O$ et $CuSO^4 . 5\,H^2O$, D_L et D_C sont les sels doubles Li^2SO^4.

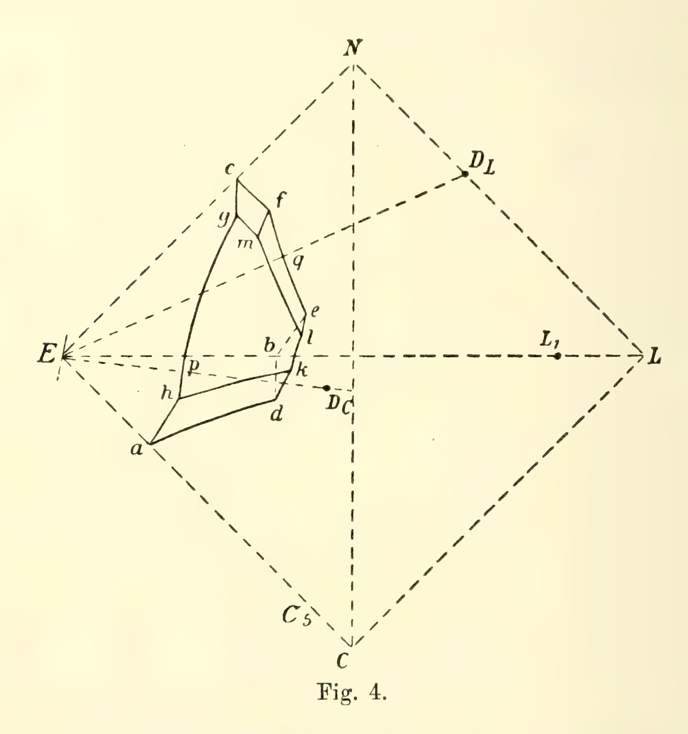


Fig. 4.

$(NH^4)^2SO^4$ et $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4 . 6\,H^2O$. La fig. 5 est une projection orthogonale sur la face LCN du tétraèdre; les lettres ont la même signification que dans la fig. 4. Les figures sont un peu schématisées, pour être plus intuitives. Nous parlerons d'abord des systèmes ternaires.

a. Le système: sulfate de lithium—sulfate de cuivre—eau.

Les circonstances qui se présentent à 30° dans ce système ont été étudiées par M. S. A. Koopal; elles sont représentées dans les figg. 4 et 5

par les courbes *ad* et *bd* dans la face *ECL*. *ad* est la courbe de saturation de $CuSO^4 . 5\,H^2O$, *bd* celle de $Li^2SO^4 . H^2O$; *d* est la solution saturée à la fois par les deux. On n'a pas observé la formation d'un sel double. Le tableau 9 fait connaître le résultat des analyses des solutions et des restes correspondants.

Tableau 9.

Compositions en poids à 30°.

de la solution		du reste		
°/₀ $CuSO^4$	°/₀ Li^2SO^4	°/₀ $CuSO^4$	°/₀ Li^2SO^4	Phase solide
20.32	0	—	—	$CuSO^4 . 5\,H^2O$
17.50	3.54	49.70	1.09	"
16.1	6.08	41.49	2.73	"
13.55	11.94	45.14	4.26	"
12.14	15.72	39.70	7.30	.
11.04	17.92	45.82	6.11	"
10.05	20.55	32.14	23.6	$CuSO^4 . 5\,H^2O + Li^2SO^4 . H^2O$
10.08	20.51	29.60	26.25	"
10.07	20.49	9.44	54.97	"
6.41	22.23	2.06	65.39	$Li^2SO^4 . H^2O$
3.39	23.59	1.25	63.34	"
0	25.24	—	—	"

b. Le système: sulfate d'ammonium—sulfate de cuivre—eau.

Mlle. W. C. DE BAAT a déterminé les équilibres qui se présentent dans ce système à 30°; comme les phases solides sont ici $(NH^4)^2 SO^4$, $CuSO^4 . 5H^2O$ et le sel double $CuSO^4 . (NH^4)^2 SO^4 . 6H^2O$, l'isotherme se compose de trois courbes de saturation. Dans les figg. 4 et 5 elles sont représentées par les courbes *ah*, *hg* et *cg*, situées dans la face *ECN*. *ah* est la courbe de saturation de l'hydrate $CuSO^4 . 5\,H^2O$, *hpg* celle du sel double $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4$.

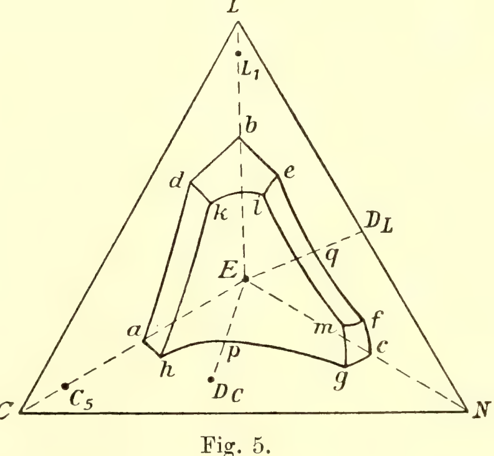


Fig. 5.

$6\,H^2O$ et gc celle du sulfate d'ammonium. Comme la droite ED_C coupe en p la courbe hpg, le sel double est soluble dans l'eau sans décomposition; la solution de ce sel pur est représentée par p. Le point h représente la solution saturée à la fois par $CuSO^4 . 5\,H^2O$ et le sel double, le point g la solution saturée à la fois par $(NH^4)^2SO^4$ et le sel double.

Le tableau 10 fait connaître les compositions des solutions et des restes.

Tableau 10.

Compositions en poids à 30°

de la solution		du reste		
% $(NH^4)^2SO^4$	% $CuSO^4$	% $(NH^4)^2SO^4$	% $CuSO^4$	Phase solide
0	20.32	—	—	$CuSO^4 . 5\,H^2O$
2.45	20.19	0.44	56.52	"
2.79	20.53	18.26	42.74	$C_5 + D_C$
6.98	16.77	27.60	34.67	D_C
8.19	13.65	27.29	33.59	"
9.33	11.03	26.85	32.57	"
17.53	4.05	28.71	30.15	"
29.27	1.57	32.23	31.23	"
38.32	0.77	34.18	29.28	"
43.29	0.49	49.32	21.58	$(NH^4)^2SO^4 + D_C$
44.0	0	—	—	$(NH^4)^2SO^4$

c. Le système: sulfate d'ammonium—sulfate de lithium—eau.

En traitant le système quaternaire [1]: eau—alcool éthylique—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium, j'ai parlé des circonstances qui se présentent dans le système ternaire: sulfate d'ammonium—sulfate de lithium—eau. Les phases solides qui s'y présentent sont: $(NH^4)^2\,SO^4$, $Li^2\,SO^4 . H^2O$ et $D_L = Li^2\,SO^4 . (NH^4)^2SO^4$. L'isotherme se compose donc de trois courbes, situées dans le plan ELN; cf est la courbe de saturation de $(NH^4)^2\,SO^4$, fqe celle du sel double D_L et be celle de l'hydrate $Li^2\,SO^4 . H^2O$. Comme D_L se dissout dans l'eau sans décomposition, la courbe fqe doit couper la droite ED_L; le point d'intersection q représente la solution aqueuse saturée de D_L.

d. Le système quaternaire:
sulfate de cuivre—sulfate de lithium—sulfate d'ammonium—eau.

Les solutions saturées par une seule phase solide sont représentées

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 59, 641, 1907.

par les surfaces de saturation, celles saturées par deux substances solides sont représentées par les courbes de saturation et celles saturées par trois solides sont données par les points de saturation.

Il y a les surfaces de saturation suivantes (figg. 4 et 5):

adkh,	surface	de	saturation	de	$CuSO^4.5H^2O$,
bdkle,	"	"	"	"	$Li^2SO^4.H^2O$,
cfmg,	"	"	"	"	$(NH^4)^2SO^4$
hklmg,	"	"	"	"	$CuSO^4.(NH^4)^2SO^4.6H^2O$,
eqfml,	"	"	"	"	$Li^2SO^4.(NH^4)^2SO^4$.

Les courbes d'intersection de ces surfaces de saturation forment les courbes de saturation suivantes:

kd,	courbe	de	saturation	de	$CuSO^4.5H^2O + Li^2SO^4.H^2O$,
kh,	"	"	"	"	$CuSO^4.5H^2O + D_C$,
kl,	"	"	"	"	$Li^2SO^4.H^2O + D_C$,
le,	"	"	"	"	$Li^2SO^4.H^2O + D_L$,
lm,	"	"	"	"	$D_C + D_L$,
mf,	"	"	"	"	$(NH^4)^2SO^4 + D_L$,
mg,	"	"	"	"	$(NH^4)^2SO^4 + D_C$.

Enfin, il y a encore trois points de saturation quaternaires, savoir:

k	le point	de	saturation	de	$CuSO^4.5H^2O + Li^2SO^4.H^2O + D_C$,
l	"	"	"	"	$Li^2SO^4.H^2O + D_C + D_L$,
m	"	"	"	"	$(NH^4)^2SO^4 + D_C + D_L$.

Chacune des cinq substances solides a donc une surface de saturation; si on les combine deux à deux, il y a dix combinaisons possibles, mais seules les sept combinaisons citées ci-dessus (courbes de saturation) se présentent. Ainsi, à l'état stable il n'y a pas de solutions en équilibre avec $CuSO^4.5H^2O + (NH^4)^2SO^4$, ni avec $CuSO^4.5H^2O + D_L$, ni avec $Li^2SO^4.H^2O + (NH^4)^2SO^4$.

La courbe *lm*, qui représente des solutions saturées de D_C et D_L, aboutit d'une part au point *l*, où la solution est saturée en outre de $Li^2SO^4.H^2O$, d'autre part au point *m*, où elle est saturée en outre de $(NH^4)^2SO^4$, mais il n'y a pas de solution, saturée à la fois par les deux sels doubles et $CuSO^4.5H^2O$.

Si l'on part d'une solution aqueuse, saturée à la fois par $CuSO^4.5H^2O$ et $Li^2SO^4.H^2O$ (point *d*) et qu'on y ajoute $(NH^4)^2SO^4$, la solution change de composition suivant la courbe *dk*, jusqu'à ce qu'enfin

il se présente une troisième phase solide. La question se présente maintenant de savoir quelle est celle des deux substances solides ($CuSO^4 . 5 H^2O$ et $Li^2SO^4 . H^2O$) qui se combine la première au sulfate d'ammonium pour former un sel double. Il résulte des déterminations que c'est le sel double D_C qui se sépare le premier. La solution a alors la composition indiquée par k et ne change pas aussi longtemps que les trois substances $CuSO^4 . 5 H^2O$, $Li^2SO^4 . H^2O$ et D_C sont en présence. En continuant à ajouter $(NH^4)^2 SO^4$ on ne fait que transformer C_5 en D_C suivant la réaction:

$$(NH^4)^2SO^4 + CuSO^4 . 5 H^2O + \text{solution } k = D_C + Li^2SO^4 . H^2O.$$

Finalement l'addition de $(NH^4)^2SO^4$ fera donc disparaître tout le $CuSO^4 . 5 H^2O$, et il ne restera au fond que D_C et $Li^2SO^4 . H^2O$. Si alors on ajoute encore plus de sulfate d'ammonium, la solution recommence à changer de composition (suivant la courbe kl), jusqu'à ce qu'il se présente une nouvelle phase solide, savoir $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$. La solution a alors la composition indiqueé par l, et l'addition de $(NH^4)^2SO^4$ transforme $Li^2SO^4 . H^2O$ en D_L, suivant la réaction

$$(NH^4)^2SO^4 + Li^2SO^4 . H^2O + D_C = D_L + \text{solution } l.$$

Si maintenant tout le $Li^2SO^4 . H^2O$ a disparu, il ne reste plus que les deux sels doubles D_C et D_L, de sorte qu'en continuant à ajouter $(NH^4)^2SO^4$ la solution se modifie suivant la courbe lm, de l vers m. Lorsqu'elle a atteint la composition représentée par m, l'addition de $(NH^4)^2SO^4$ n'a plus d'influence, et ce sel reste indissous, de sorte que D_C, D_L et $(NH^4)^2SO^4$ coexistent comme phases solides.

Ainsi donc, par addition de sulfate d'ammonium, nous avons fait parcourir à la solution d les courbes dk, kl et lm, et nous avons transformé $CuSO^4 . 5 H^2O$ et $Li^2SO^4 . H^2O$ en D_C et D_L.

Menons à présent un plan par le côté EL et le point D_C; on voit aisément par la fig. 5 que ce plan coupe les surfaces de saturation de $Li^2SO^4 . H^2O$ et du sel double D_C. Il s'ensuit que les trois substances eau, Li^2SO^4 et D_C se comportent comme trois composants d'un système ternaire. On a notamment des solutions saturées de $Li^2SO^4 . H^2O$ et d'autres saturées de D_C; les premières sont représentées par l'intersection du plan avec la surface $bdkle$, les secondes par l'intersection avec la surface $hklmg$; le point d'intersection du plan avec la courbe kl fait connaître la solution saturée à la fois de $Li^2SO^4 . H^2O$ et D_C.

Les trois substances: eau, $CuSO^4$ et D_L se comportent d'autre façon; celles-ci ne forment pas un système ternaire. En effet, si l'on mène un plan par le côté EC et le point D_L, ce plan coupe trois surfaces de saturation. Il y a donc toute une série de solutions saturées de $CuSO^4 . 5\,H^2O$, une seconde série de solutions saturées de D_C et une troisième saturée de D_L; toutes ces solutions contiennent $(NH^4)^2SO^4$ et Li^2SO^4 dans un même rapport, notamment celui dans lequel ces substances existent dans le sel double D_L. L'isotherme se compose donc de trois branches; l'une donne les solutions saturées de $CuSO^4 . 5\,H^2O$, la suivante les solutions saturées de $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$ et la troisième celles saturées de $CuSO^4 . (NH^4)^2SO^4 . 6\,H^2O$. Mais ce dernier sel double ne saurait être constitué par les trois composantes: eau, $CuSO^4$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$, parce que le sel double $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$ se décompose, de sorte que ce sel n'est plus un composant d'un système ternaire, mais le système est constitué par quatre composants. J'y reviendrai dans la suite.

On peut encore mener un plan par les trois points E, D_L et D_C; les trois substances: eau, D_L et D_C se comportent alors comme un système à trois composantes. Cela résulte du fait que le plan ED_LD_C ne coupe que les surfaces de saturation de D_L et D_C. L'une des courbes d'intersection représente les solutions saturées de D_L, l'autre les solutions saturées de D_C et leur point d'intersection la solution saturée à la fois par D_L et D_C.

La situation des courbes et points de saturation peut être aisément indiquée au moyen du tableau 11, qui ne donne pas seulement les résultats des analyses des solutions, mais encore des restes respectifs.

Il y a encore un point de la surface de saturation D_C qui a été déterminé; la solution a pour composition: 4,61 °/₀ $CuSO^4$, 13,79 °/₀ $(NH^4)^2SO^4$ et 6,91 °/₀ Li^2SO^4; le reste correspondant: 34,15 °/₀ $CuSO^4$, 30,10 °/₀ $(NH^4)^2SO^4$ et 0,71 °/₀ Li^2SO^4. Si l'on mène une droite de conjugaison par la solution et le reste, on reconnaît que cette droite contient le point représentatif du sel double D_C.

Tableau 11.

Compositions en poids à 30°

Point	de la solution % $CuSO^4$	% $(NH^4)^2SO^4$	% Li^2SO^4	du reste % $CuSO^4$	% $(NH^4)^2SO^4$	% Li^2SO^4	Courbe de saturation
d	10.05	0	20.55	32.14	0	23.6	
·	10.35	2.60	19.43	28.25	0.68	34.36	*dk*
k	10.68	5.14	18.08	22.11	4.01	37.09	
e	0	12.46	21.88	0	19.38	48.53	
	1.17	12.63	21.06	0.42	26.05	44.89	*el*
l	2.51	12.56	20.51	5.25	20.58	45.70	
f	0	39.55	6.59	0	71.94	7.23	*fm*
m	0.37	39.98	6.18	8.94	59.56	12.74	
g	0.49	43.29	0	21.58	49.32	0	
	0.21	42.28	2.18	3.82	60.85	1.06	*gm*
m	0.37	39.98	6.18	8.94	59.56	12.74	
h	20.53	2.79	0	42.74	18.26	0	
	17.58	5.70	5.19	44.68	14.73	0.73	*hk*
	14.66	5.42	10.10	45.57	15.34	1.34	
k	10.68	5.14	18.08	22.11	4.01	37.09	
k	10.68	5.14	18.08	22.11	4.01	37.09	
	7.98	6.31	19.66	18.55	16.06	31.08	*kl*
	4.99	8.49	19.74	18.01	17.32	28.34	
l	2.51	12.56	20.51	5.25	20.58	45.70	
m	0.37	39.98	6.18	8.94	59.56	12.74	
	0.67	29.97	10.27	14.64	40.98	19.94	*ml*
	1.25	20.28	15.13	15.98	35.77	17.99	
l	2.51	12.56	20.51	5.25	20.58	45.70	

Nous avons traité ci-dessus deux projections de la représentation dans l'espace; on pourrait évidemment en considérer beaucoup d'autres. On pourrait p. ex. imaginer dans la fig. 5 un plan, mené par le côté *LN* et perpendiculairement au triangle *CLN*. Si l'on projette maintenant normalement à ce plan et que l'on choisisse comme plan de projection la face *ELN*, on obtient une figure rendant encore une fois la représentation dans l'espace d'une façon tout à fait différente mais tout aussi compréhensible.

La projection est toute entière dans un triangle équilatéral, dont les

sommets sont E, L et N; le point C tombe au milieu du côté LN. Si une phase contient e % d'eau, l % Li^2SO^4, n % $(NH^4)^2SO^4$ et c % $CuSO^4$, sa projection sur le triangle ELN représente une phase contenant e % d'eau, $l + \frac{1}{2} c$ % Li^2SO^4 et $n + \frac{1}{2} c$ % $CuSO^4$. De sorte que, si la composition d'une phase quaternaire est connue, sa projection est facile à indiquer. J'abandonne le tracé de la projection au lecteur.

III. *Quelques déductions.*

J'ai fait connaître en 1893 [1]) une méthode de déduction graphique de propriétés de systèmes ternaires; dans la suite j'en ai fait de nombreuses applications. J'ai déjà montré qu'une méthode analogue peut être employée pour les systèmes quaternaires, mais son usage est souvent plus difficile et ne conduit au but que par de multiples constructions. Je me propose de l'appliquer maintenant à un exemple, notamment au système qui vient d'être traité: eau, $CuSO^4$, $(NH^4)^2SO^4$ et Li^2SO^4. Nous considérerons à cet effet la fig. 5 et nous avons à nous demander quelles sont les phases ou complexes de phases qui sont représentés par les divers points de l'espace.

Nous avons vu que la solution k peut être en équilibre avec L_1, C_5 et D_C; or, il est aisé de déduire que des points intérieurs au tétraèdre, ayant pour sommets k, L_1, C_5 et D_C, représentent un complexe $L_1 + C_5 + D_C +$ solution k, et que la proportion des composantes dans le mélange dépend de la situation du point. Si l'on prend un tétraèdre ayant comme sommets l, L_1, D_C et D_L, des points intérieurs à ce tétraèdre représentent des complexes $L_1 + D_C + D_L +$ solution l. A un pareil espace je donnerai le nom d'„espace à quatre phases". Comme les points de la courbe de saturation lk représentent des solutions, saturées à la fois par L_1 et D_C, nous relierons chaque point de lk à chacun des points L_1 et D_C. Comme lk est une courbe, nous engendrons ainsi deux surfaces coniques, savoir $L_1 lk$ et $D_C lk$. Nous considérons maintenant l'espace limité par les deux surfaces coniques $L_1 lk$ et $D_C lk$ et les deux triangles $k L_1 C_5$ et $l L_1 C_5$; il est clair que chaque point de

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 11, 75, 1893.

cet espace est un complexe $L_1 + D_C +$ solution, où la solution est représentée par un point de la courbe *kl*.

Pour trouver la composition de cette solution, nous menons un plan par L, D_C et p; son point d'intersection avec la courbe de saturation *kl* représente la solution, et une simple construction fournit les rapports dans lesquels les trois phases sont mélangées.

Comme il y a sept courbes de saturation dans le système considéré, il y a aussi sept de ces espaces, que nous appellerons dans la suite des „espaces à trois phases".

Il y a en outre cinq espaces à deux phases, que l'on obtient comme suit. On mène p. ex. par C_5 une droite, que l'on déplace en l'appuyant successivement sur les courbes *ah*, *hk*, *kd* et *da*, de façon à engendrer une surface. L'espace enfermé entre cette surface et la surface de saturation *adkh* est un espace à deux phases, puisque tout point situé dans cet espace représente un complexe de C_4 et d'une solution de la surface de saturation C_5. Comme il y a dans la fig. 5 cinq surfaces de saturation, il est évident qu'il y a aussi cinq espaces à deux phases.

On trouve aisément sur la figure l'espace des solutions non saturées; les surfaces de saturation partagent l'espace du tétraèdre en deux portions; dans l'une d'elles se trouvent les espaces dont nous venons de parler; l'autre, placée du côté du sommet E, est l'espace des solutions non saturées.

Il est maintenant facile de trouver ce qui se passe lorsqu'on met en présence deux ou plusieurs substances. Il suffit de marquer le point représentatif du complexe de ces substances et d'examiner quel est celui des espaces ci-dessus dans lequel il est situé. S'il se trouve p. ex. dans l'espace des deux phases $D_C hklmg$, il se forme $D_C +$ une solution de la surface de saturation *hklmg*; s'il se trouve dans l'espace à trois phases $D_C D_L lm$, il se forme $D_C + D_L +$ une solution de la courbe de saturation *lm*; et s'il se trouve dans l'espace à quatre phases $D_C D_L L_1 l$, il se forme $C_5 + D_C + L_1 +$ solution k.

La question est donc facile à résoudre; elle exige cependant que l'on connaisse la situation des divers espaces, et que l'on puisse établir dans lequel de ces espaces se trouve le point représentatif du complexe.

Comme une construction dans l'espace est difficile à effectuer, nous nous servirons de deux projections; les projections que l'on choisit à cet effet n'importent guère; mais on opère le plus facilement de la façon suivante.

Nous prenons un tétraèdre rectangle en E, de façon que trois arêtes et trois faces s'entrecoupent perpendiculairement. On projette maintenant les courbes et points de saturation sur deux faces perpendiculaires entr'elles, p. ex. sur ECN et ELN. A l'aide des tableaux du chapitre II le lecteur construira aisément ces projections. La représentation ainsi obtenue permet de répondre aux questions examinées rapidement dans ce chapitre II. Nous traiterons l'une d'elles un peu plus en détail.

Le système: *eau*—$CuSO^4 . 5\,H^2O$—$Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$.

Il s'agit maintenant d'appliquer la méthode esquissée ci-dessus à la résolution de la question suivante: quelles sont les phases solides et liquides qui se présentent, lorsqu'on met en présence, dans des proportions variables, de l'eau, $CuSO^4 . 5\,H^2O = C_5$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4 = D_L$. A cet effet nous menons un plan par les points E, C_5 et D_L de la représentation dans l'espace et nous déterminons son intersection avec les divers espaces, surfaces et courbes de la représentation dans l'espace. On obtient ainsi une figure comme la fig. 6. as, st et tq sont les courbes d'intersection de ce plan avec les surfaces de saturation de C_5, D_C et D_L; le point a fait connaître la solubilité de C_5, le point q celle de D_L dans l'eau pure.

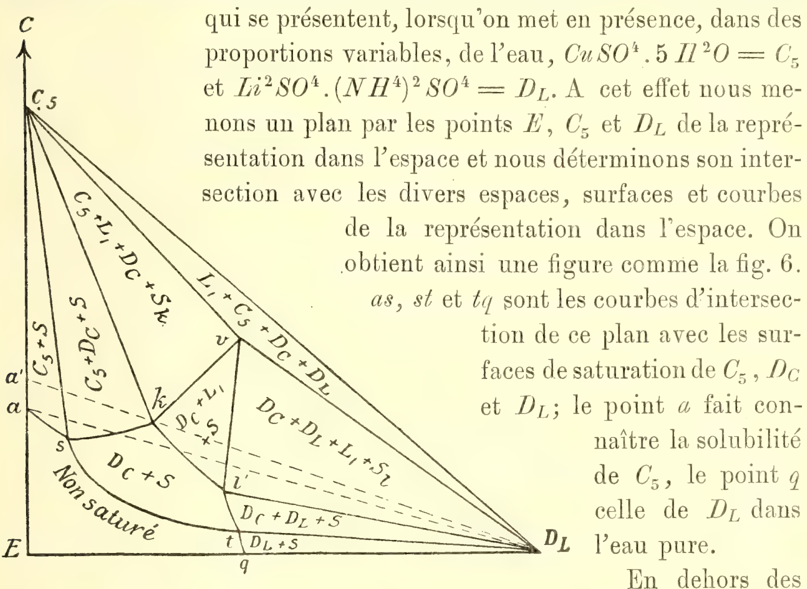


Fig. 6.

En dehors des trois surfaces de saturation le plan coupe encore deux courbes de saturation, savoir hk en s et ml en t. Puis le plan coupe l'espace des solutions non-saturées $Eastq$ et trois espaces à deux phases, savoir C_5S, D_CS et D_LS; l'intersection avec le premier est C_5as, celles avec le second et le troisième sont $sk'l't$ et D_Ltq. Comme le point D_C n'est pas situé dans le plan, la section de l'espace D_CS ($sk'l't$) a une forme toute différente de celles des deux autres sections. Les points k' et l' sont les points d'intersection du plan avec les droites D_Ck et D_Cl de la représentation dans l'espace;

le point k' représente donc un complexe D_C + solution k et le point l' un complexe D_C + solution l, où le sel et la solution sont dans un rapport déterminé.

On trouve ensuite les intersections des espaces à trois phases $C_5 D_C S$, $L_1 D_C S$ et $D_C D_L S$; la première est représentée par $C_5 s k'$, la seconde par $v k l'$ et la troisième par $D_L l' t$. Le point v est le point d'intersection du plan avec la droite $L_1 D_C$ et représente donc un complexe de L_1 et D_C en proportion déterminée.

Enfin on trouve encore les intersections avec les espaces à quatre phases $C_5 D_C S$ solution k, $D_L D_C L_1$ solution l et $C_5 L_1 D_C D_L$; la première est représentée par $C_5 k' v$, la seconde par $D_L v l'$ et la troisième par $C_5 D_L v$. Pour plus de simplicité nous ne considérerons pas les intersections situées dans la région $C C_5 D_L$.

Supposons maintenant qu'on mette en présence, en proportions variables, de l'eau, $CuSO^4 . 5 H^2O$ et $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$; d'après la situation du point représentatif du complexe les équilibres suivants peuvent se former: $C_5 + S$, $D_C + S$, $D_L + S$, $C_5 + D_C + S$, $D_C + L_1 + S$, $D_C + D_L + S$, $C_5 + D_C + L_1$ + solution k, $D_C + D_L + L_1$ + solution l ou $L_1 + C_5 + D_C + D_L$. On voit ainsi que par le mélange d'eau, de sulfate de cuivre et de sulfate double de lithium et d'ammonium on peut obtenir des équilibres fort différents.

Nous pouvons à présent résoudre facilement la question de savoir ce qui arrive, lorsqu'on ajoute le sel double $Li^2SO^4 . (NH^4)^2SO^4$ à une solution aqueuse saturée de $CuSO^4 . 5 H^2O$. Le point qui représente ce complexe parcourt alors la droite $a D_L$ de a vers D_L. Comme cette droite coupe les champs $C_5 S$, $C_5 D_C S$, $D_C S$, $D_C L_1 S$ et $D_C D_L L_1$ solution l, les circonstances suivantes vont se présenter.

Les phases solides qui se présentent successivement sont C_5, $C_5 + D_C$, D_C, $D_C + L_1$ et $D_C + L_1 + D_L$; le liquide parcourt d'abord la courbe as, puis une portion de la courbe hk de s vers k, mais sans atteindre ce dernier point; puis une courbe située sur la surface de saturation $hklmg$, partant d'un point de hk et aboutissant en un point de kl, et enfin la courbe kl depuis le dernier point jusqu'à l. Une fois que la solution a pris la composition indiquée par l, elle ne varie plus.

Dans le cas que nous venons de considérer, le liquide n'a pas atteint la composition indiquée par k; mais, si l'on part d'un complexe indiqué par un point au-dessus de a, on passe par k. Le complexe passe alors dans l'espace à quatre phases $C_5\ D^C\ L_1$ solution k. La solution com-

mence de nouveau par suivre la courbe *as*, puis elle parcourt *sk* et enfin *kl*. Les phases solides que l'on rencontre sucessivement sont: C_5, $C_5 + D_C$, $C_5 + D_C + L_1$, $D_C + L_1$ et enfin $D_C + L_1 + D_L$.

Lorsque les phases solides coexistantes sont $C_5 + D_C + L_1$, la solution a la composition indiquée par le point k. Si $D_C + L_1 + D_L$ constituent les phases solides, la solution a la composition l.

Si l'on part d'une solution non saturée de $CuSO^4 . 5H^2O$ et qu'on y ajoute D_L, les circonstances sont tout autres. Prenons une solution représentée par un point entre les deux points d'intersection du côté EC avec les droites D_Ll' et D_Lt'. La solution ne devient saturée que lorsqu'elle pénètre dans le champ $sk'l't$: alors il se sépare le sel double D_C et la solution parcourt une courbe, située sur la surface de saturation D_C, commençant en un point de la surface d'intersection et aboutissant entre l et t sur la courbe *lm*. Après quoi la solution ne change plus de composition: le sel double D_L que l'on ajoute encore ne se dissout plus et comme phases solides on a $D_C + D_L$.

Si la solution initiale est représentée par un point entre E et le point d'intersection de EC et D_Lt, les circonstances produites par l'addition de D_L sont très simples. La solution ne devient saturée que lorsque D_L ne se dissout plus; elle est alors représentée par un point de *tq* et ne change pas de composition.

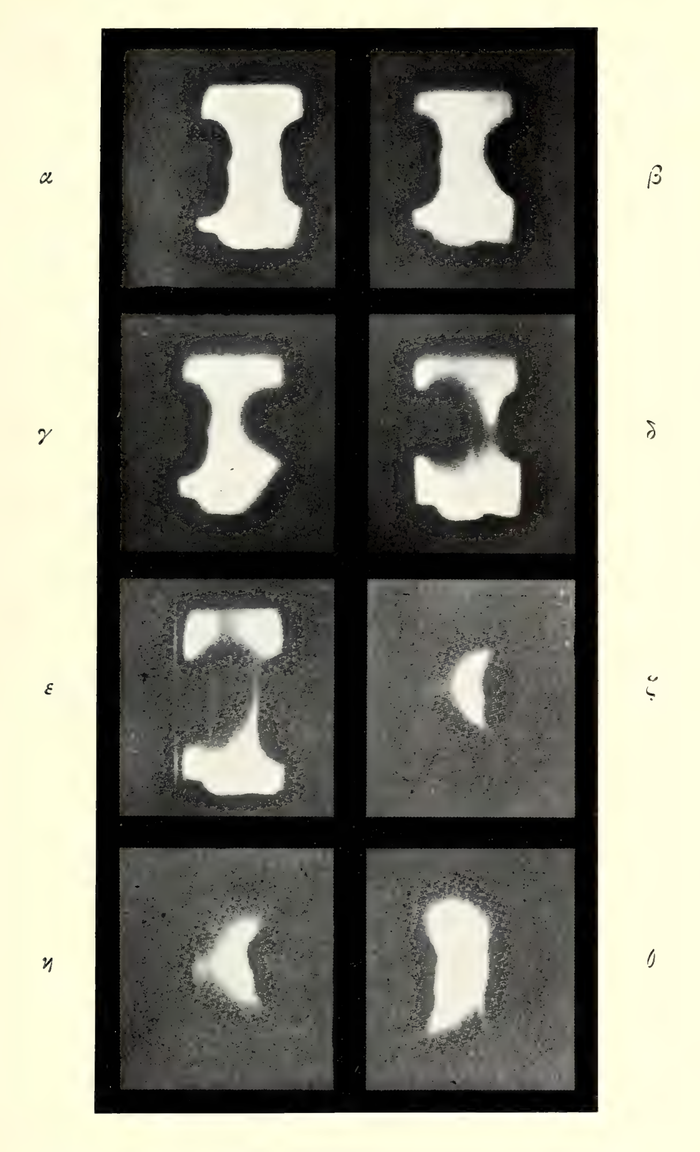
On déduit de la même façon ce qui arrive, lorsqu'on ajoute C_5 à des solutions différemment concentrées de D_L dans l'eau, ou lorsqu'on ajoute de l'eau à divers complexes de C_5 et D_L.

Jusqu'ici nous avons toujours considéré le plan mené par les points E, C_5 et D_L; mais il est évident que l'on pourrait résoudre d'une manière analogue bien d'autres problèmes. Si l'on voulait trouver p. ex. les équilibres qui se forment lorsqu'on met en présence de l'eau, du sulfate de lithium et du sulfate double de cuivre et d'ammonium, il suffirait de mener un plan par les points E, L_1 et D_C, de déterminer des intersections avec les courbes, surfaces et espaces et d'établir sur laquelle de ces intersections se trouve le point représentatif du mélange des trois substances E, L_1 et D_C.

Il est également très facile de déduire ce qui arrive, si l'on enlève de l'eau à une solution, à température et pression constantes. Il suffit alors de mener une droite par la solution et le point E, et d'examiner quels sont les surfaces et espaces qui sont coupés.

Je viens d'esquisser ici une méthode graphique de résolution des diverses questions, qui se présentent dans l'étude des équilibres quaternaires. Il y a évidemment une autre méthode encore, identique à la première quant au principe, mais essentiellement différente quant à l'exécution; c'est la méthode algébrique, que je traiterai à une autre occasion.

Leyde, laboratoire de chimie inorganique.



Gradients de densité dans la vapeur de sodium, montrés par le spectrohéliographe.

W. H. Julius. Etude spectrohéliographique des phénomènes de réfraction anomale.

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1909.

La 157e assemblée générale de la Société Hollandaise eut lieu le 28 mai 1909. Son Altesse Royale le Prince des Pays-Bas, duc de Mecklembourg, Protecteur de la Société, et 85 Directeurs et Membres y assistèrent.

En ouvrant la séance, le Président commémora en termes chaleureux l'heureuse journée du 30 avril 1909, où se réalisa l'espoir de toute une nation par la naissance de S. A. R. la Princesse Juliana, et exprima la gratitude des Directeurs et Membres pour l'intérêt que le Royal Protecteur ne cessait de porter aux travaux de la Société, intérêt dont témoignait de nouveau la présence de son Altesse.

Le Président communiqua ensuite qu'en souvenir de la naissance de S. A. R. la Princesse Juliana les Directeurs avaient décidé d'augmenter d'une dizaine le nombre des membres; une proposition à ce sujet serait faite dans la même séance, ainsi que les Membres l'avaient appris par la présentation des nouveaux candidats.

Après avoir commémoré les pertes que la société avait subies, dans le cours de l'année, par la mort du directeur A. K. P. F. L. van Hasselt, du membre national M. J. de Goeje et des membres étrangers H. Becquerel et E. Mascart, le Président souhaita la bienvenue aux directeurs MM. A. E. Kerkhoven et Jhr. L. T. Teixeira de Mattos et aux membres MM. H. Lovink et Dr. K. Schuh, qui assistaient pour la première fois à l'assemblée générale: puis il donna la parole au Secrétaire, pour faire la lecture du rapport suivant sur les travaux de la Société depuis la dernière réunion annuelle.

Altesse Royale, Monsieur le Président, Messieurs les Directeurs et Membres de la Société Hollandaise des Sciences!

Chargé pour la première fois d'émettre le rapport annuel de notre Société, je suis heureux de pouvoir rappeler le joyeux événement de la naissance de la fille de notre Protecteur, d'une Princesse qui nous est chère, non seulement comme rejeton de la vieille famille des Oranges, et non pas uniquement parce qu'elle est la Fille de Sa Majesté notre Reine, tant aimée et respectée, mais encore parce qu'elle est la Fille de Celui que depuis longtemps nous nommons *notre* Prince HENRI.

Personne n'a eu la faveur de n'avoir à mentionner que des événements agréables, même dans le court espace d'un an; tous nous regrettons que notre Secrétaire, que nous tenons en si haute estime, s'est vu forcé, à cause de son grand âge, de demander à être relevé d'une charge qu'il a remplie pendant 24 ans avec un dévouement exemplaire. Il serait superflu de chanter ses louanges dans cette assemblée.

Si j'ai osé accepter l'offre flatteuse qui me fut faite d'être son successeur et assumer une tâche que je ne saurai jamais remplir avec le même talent, c'est parce que M. le Prof. BOSSCHA m'a promis de m'aider de ses conseils, aussi longtemps que ses forces le lui permettraient.

Vous savez tous que MM. les Directeurs ont offert à notre BOSSCHA un diner d'adieu, auquel S. A. R. ne prit pas seulement part, mais où il porta le premier toast en l'honneur du Secrétaire sortant, et vous n'ignorez pas sans doute que ce banquet a laissé à tous les participants les plus agréables souvenirs; d'autant plus qu'en prenant congé de notre BOSSCHA comme Secrétaire, nous pouvions le saluer sur le champ comme un des nos Directeurs.

Puisse-t-il en cette qualité consacrer encore longtemps ses forces à la prospérité de notre Société, et puisse-je profiter longtemps encore de l'appui dont j'ai tant besoin comme votre Secrétaire.

Parmi les Directeurs nous avons à déplorer la perte de M. VAN HASSELT, qui mourut le 10 octobre 1908.

Si notre Société perdit, comme notre Président l'a déjà rappelé, deux de ses membres étrangers, H. BECQUEREL et E. MASCART, il y a quelques jours encore je pouvais espérer que dans notre pays même nous n'aurions à déplorer la perte d'aucun membre.

Malheureusement, le sort en décida autrement.

MICHAEL JAN DE GOEJE est mort à Leyde le 17 mai 1909, à l'âge

de 72 ans; en lui non seulement notre Société perd un membre, mais la science en général perd un de ses fils les plus éminents.

Les travaux de la Société pendant l'année écoulée ont porté comme d'ordinaire sur trois publications: les *Œuvres complètes* de CHRISTIAAN HUYGENS, les *Mémoires* in 4° et les *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles.*

Du tome XII des œuvres de HUYGENS, comprenant les divers travaux mathématiques des années 1652 et 53, arrangés par nos membres MM. KORTEWEG et SCHUH, onze feuilles sont déjà imprimées, et la traduction de l'ouvrage „De Circuli Magnitudine" est déjà prête à être mise sous presse.

La composition de notre Commission HUYGENS: VAN DE SANDE BAKHUYZEN pour l'astronomie, BOSSCHA pour la mécanique, KORTEWEG et SCHUH pour les mathématiques, LORENTZ et ZEEMAN pour l'optique, nous offre la plus sûre garantie que la publication de ces œuvres sera menée à bonne fin.

Du Journal de BEEKMAN, destiné aux mémoires, la première copie est déjà prête et entre les mains de M. DE WAARD à La Haye, pour être comparée avec le texte original.

De la réponse, couronnée par la Société, que M. H. L. VAN GERTH VAN WIJK donna à la question de concours relative à un Dictionnaire de noms de plantes en latin et trois ou plusieurs langues modernes, 704 pages in 4° sont déjà imprimées, de sorte qu'on en est à la lettre *K*. Si en ce moment l'ouvrage est déjà vaste, il le deviendra bien plus encore lorsque l'auteur aura formé, comme il l'a promis, un régistre détaillé, par lequel il sera possible de trouver, non seulement par la recherche du nom latin le nom de la plante dans chacune des trois langues mondiales, conformément au premier projet, mais encore inversement le nom latin par la recherche du nom allemand, anglais ou français.

Il va de soi que par là l'ouvrage aura une bien plus grande valeur, mais sa publication deviendra évidemment bien plus coûteuse.

Aussi, considérant qu'un petit nombre seulement de Directeurs et Membres tiendront à posséder cet ouvrage fort spécial, les Directeurs, pour réduire autant que possible les frais d'édition, ont décidé de le considérer comme une des publications spéciales de la Société et de le mettre en vente avec cette condition, que les Directeurs et Membres, qui en désireront faire l'acquisition, pourront se le procurer pour la

moitié du prix de vente. En outre des exemplaires gratuits ne seront offerts qu' aux Sociétés qui, de par leur génre de travaux, pourront être considérées comme ayant intérêt à les posséder.

Les *Archives Néerlandaises* ont paru comme d'ordinaire. Bien que le nombre des mémoires présentés aille sans cesse croissant et que nous puissions prétendre, sans crainte d'exagération, que l'ouvrage jouit d'une excellente réputation, grâce au concours de tant d'hommes éminents, le nombre des abonnés reste faible.

Nous devons en chercher la cause, sans aucun doute, dans le grand nombre d'exemplaires gratuits que nous offrons à diverses Sociétés et à divers savants.

Les Directeurs croient cependant qu'il serait possible de voir augmenter le nombre des abonnés en séparant dorénavant les Archives en deux séries, l'une comprenant exclusivement les sciences exactes, l'autre uniquement les sciences naturelles; de façon que l'abonnement puisse porter séparément sur chacune des deux séries. Un essai en ce sens sera fait l'année prochaine; mais tous ceux qui jusqu'ici reçurent la publication gratuitement, recevront dorénavant les deux séries des Archives, à moins qu'ils ne manifestent le désir de ne recevoir qu'une des deux.

Enfin, je ne puis pas oublier de rappeler que M. le Dr. J. Sasse, à Sloterdijk, continue à travailler sans relâche à la bibliographie relative à l'ethnologie de notre patrie, qu'il fut chargé de réunir l'année dernière.

Après avoir adressé des remerciements au Secrétaire, le Président donna la parole à M. le Prof. Bosscha, qui désirait céder à la Société le modèle du monument Huygens, que les Directeurs lui avaient offert et qui avait été placé dans le jardin de la Société, ainsi qu'il en avait exprimé le désir.

M. Bosscha prononça le discours suivant:

Altesse Royale,

Monsieur le Président,

Messieurs.

Un modeste citoyen de La Haye, en qui l'humble tâche d'un professeur de physique à une école moyenne n'avait pu étouffer l'enthousiasme pour la science préférée, ni pour la gloire de son pays, s'est fait connaître par un acte trop rare en Hollande. Il a voulu qu' après sa mort toute sa fortune servît à un double but: à un hommage public à Christiaan Huygens, le physicien hollandais, qui depuis plus de deux siècles

occupe la première place dans l'histoire de la science néerlandaise; en second lieu à l'appui financier de recherches scientifiques. A cet effet il légua tout ce qu'il possédait à la Société Hollandaise des Sciences, à l'exception de quelques petits legs et de deux autres, plus considérables, l'un de *f* 40.000 à la même Société et un de *f* 20.000 à la Royal Institution à Londres. Le legs à la Société Hollandaise contenait la clause que la Société emploierait les *f* 40.000 pour l'édification d'une statue de CHRISTIAAN HUYGENS, dans un des quartiers principaux de la résidence, indiqué par le légataire. Le testament ordonnait que, dans le cas où le Conseil communal de La Haye refuserait la statue de CHRISTIAAN HUYGENS exécutée sous les auspices des Directeurs, la Société Hollandaise continuerait à administrer sous le nom de fondation BLEEKRODE la somme qui lui était attribuée, et emploierait les revenus à quelque but scientifique, choisi par les Directeurs, qui en feraient connaître l'emploi chaque année dans l'assemblée générale.

Toutes ces dispositions étaient faites sous la charge d'usufruit au profit de sa sœur, et, pour ce qui regarde le legs à la Royal Institution, également au profit de son frère.

Ceux qui ont connu de près le Dr. BLEEKRODE et son œuvre retrouvent dans ces dispositions l'expression des qualités caractéristiques de cœur et d'esprit qu'il tenait de ses ancêtres. BLEEKRODE était un homme d'une grande vivacité d'opinion et d'une volonté ferme; il supputait avec une sagacité toute particulière les chances et les moyens d'atteindre le but qu'il se proposait. Ces qualités furent éminemment profitables à la tâche à laquelle il consacrait sa vie, en premier lieu à son enseignement, non seulement à l'école même mais encore au dehors. Se vouant à l'étude de la nature, en particulier de la physique, il suppléait à la faiblesse des moyens de l'institut auquel il était attaché par un rare esprit pratique d'expérimentation et par une persévérance que les difficultés excitaient plutôt qu'ils ne la décourageaient, et qui ne reculait même pas devant des sacrifices de moyens personnels. C'est ainsi qu'il en vint bientôt à imaginer des expériences et des appareils qui, destinés en premier lieu à son enseignement, avaient une véritable valeur scientifique et furent décrits comme tels dans des publications périodiques. Un appareil éminemment bien approprié à la démonstration des lois de la pression de la vapeur d'eau, de l'action d'un jet de vapeur et du fonctionnement de l'injecteur Giffard, fut immédiatement accueilli par POGGENDORFF dans ses *Annales*, et ce savant éditeur du *Biografisches*

Wörterbuch bien connu renchérit même sur les intentions du constructeur, en élevant au rang d'invention ce qui n'avait été imaginé que comme appareil de démonstration.

Bientôt BLEEKRODE devint un exemple remarquable de ce qu'un professeur peut produire en fait de recherches scientifiques originales avec les moyens d'une école moyenne. C'étaient surtout les nouvelles inventions, témoignant d'une ingéniosité toute particulière et susceptibles d'applications pratiques, qui l'attiraient. Dès que la rumeur lui en était parvenue, il n'avait pas de repos avant de se l'être assimilée et d'avoir tâché d'y apporter quelque perfectionnement. Lorsque les machines électriques à influence firent leur apparition, il en construisit une dont les plateaux de verre étaient avantageusement remplacés par des disques d'ébonite; lorsque les recherches d'ANDREWS sur l'état critique de l'anhydride carbonique liquide eurent attiré l'attention sur les gaz liquéfiés, il se mit à l'œuvre pour liquéfier toutes espèces de gaz, et il entreprit sur eux deux genres de recherches: il détermina d'abord leur pouvoir réfringent et construisit dans ce but avec succès des appareils de son invention, dont la réalisation devait sembler problématique à plus d'un physicien, ensuite il étudia leur conductibilité électrique.

Lorsque ces dernières recherches le mirent dans la nécessité d'employer des courants plus forts que ceux que ses moyens lui permettaient d'obtenir, il n'hésita pas à invoquer l'aide de WARREN DE LA RUE, le riche et célèbre fabricant de papier de Londres, dont les sympathies étaient acquises à ceux qui, comme lui, ne reculaient pas devant des difficultés expérimentales. Dans son magnifique laboratoire DE LA RUE mit à la disposition de BLEEKRODE sa batterie de plus de 8000 piles au chlorure d'argent et il prit lui-même part aux expériences. Dès que les premiers détails de la surprenante méthode de télégraphie sans fil, imaginée par MARCONI, furent connus, BLEEKRODE tenta de l'imiter, et de degré en degré, grâce à ses incessants efforts, il finit par établir un service radiographique régulier entre la terre ferme et le bateau-phare au large de l'embouchure de la Meuse; à lui revient donc la gloire d'avoir transmis, avec ses propres appareils, le premier véritable radiogramme dans notre pays.

Une telle prédilection pour les travaux expérimentaux, activée par le désir de voir que la Hollande ne le cédât en rien sur ce point aux autres nations, développa en lui une profonde admiration pour CHRISTIAAN HUYGENS, le physicien qui, par des moyens relativement simples,

transforma les grossières et très imparfaites horloges, dans lesquelles le balancier horizontal était projeté alternativement d'un côté et de l'autre par des chocs successifs, en des horloges à pendule, qui mesuraient le temps suivant un principe tout nouveau, avec une précision qui de nos jours n'est pas encore dépassée; et qui bientôt, remplaçant la force de la pesanteur par la force élastique d'un ressort en spirale, réussit à appliquer le même principe aux chronomètres de poche. Il honorait en CHRISTIAAN HUYGENS le savant qui, avec une patience et une persévérance sans bornes, construisit lui-même les meilleures lunettes de son temps, qui adapta la machine pneumatique aux exigences pratiques de l'art d'expérimentation, accrut la sensibilité du baromètre par l'adjonction du contrôleur, et réalisa le tour de force de démêler les lois si compliquées de la double réfraction du spath d'Islande, une des bases de sa théorie de sa lumière, sans autres moyens qu'une feuille de papier, un crayon et une règle divisée. La nature zélatrice, qui poussa continuellement BLEEKRODE à propager par des conférences populaires les nouvelles inventions, son vif sentiment national et son admiration pour HUYGENS, contribuèrent à exciter en lui l'enthousiasme pour l'œuvre importante que la Société Hollandaise des Sciences avait entreprise en publiant les œuvres complètes de HUYGENS. Et l'on peut bien considérer comme une conséquence naturelle de ses penchants, qu'il sentit germer en lui le désir de faire à son tour quelque chose pour rendre populaire le nom d'HUYGENS et pour faire apprécier ce que le génie d'expérimentation peut contribuer au développement de nos connaissances de la nature et au progrès matériel de la vie humaine.

Les mérites de BLEEKRODE furent reconnus par sa nomination comme membre de la Société Batave de philosophie expérimentale à Rotterdam, de la Société provinciale des Sciences et des Arts à Utrecht, de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem, et de la Britisch Institution à Londres. C'est surtout à ces deux dernières nominations qu'il attachait beaucoup de prix; à celle de Harlem à cause de la satisfaction que lui procurait, comme je le disais, l'édition de HUYGENS, à celle de Londres, parce que la Royal Institution était le siège des célèbres travaux de DAVY, FARADAY et TYNDALL, empreints du génie qu'il estimait le plus. Le Gouvernement Hollandais avait recompensé ses services en matière de radiographie en le nommant chevalier de l'ordre d'Orange-Nassau; toutefois, en dehors de l'intérêt que lui portaient quelques habitants éclairés et hauts placés de La Haye, ses concitoyens n'appréciaient guère

à leur juste valeur ses mérites scientifiques. Ses conférences, bien que relevées çà et là par une pointe d'esprit, étaient peu soignées au point de vue littéraire; une représentation claire et précise des faits naturels restait pour lui ce qu'il y avait de principal. Il était ennemi des formes poétiques, qui souvent enveloppent d'un voile des vérités positives. Un physicien comme lui, fervent admirateur de CHRISTIAAN, devait certainement souffrir de voir, lorsque le nom de HUYGENS était prononcé dans son entourage, que le plus souvent on connaissait bien CONSTANTIN, le poète des *Korenbloemen*, mais non le célèbre CHRISTIAAN, ni son fidèle compagnon, le jeune CONSTANTIN.

Rempli de ces sentiments, il se confia au Secrétaire de la Société Hollandaise, pour lui apprendre que probablement il disposerait un jour du capital d'une personne, qui désirait éclairer le public de La Haye en dédiant un monument commémoratif à CHRISTIAAN. Il lui demanda si la Societé Hollandaise voudrait s'en charger. A la question du Secrétaire s'il ne considérait pas comme suffisante l'édition des œuvres de HUYGENS, qui avait été tant appréciée comme le meilleur moyen de perpétuer le souvenir du grand savant, il répondit que la personne en question désirait qu'un monument plus *matériel* fît connaître les mérites de CHRISTIAAN même a un public ignorant. Il revint plus d'une fois sur ce thème, jusqu' à ce qu'enfin en 1904 il alla trouver le Secrétaire lors de sa villégiature en Gueldre, et lui déclara qu'il était lui-même la personne qui désirait léguer à la Société les moyens pour réaliser son projet. Le Secrétaire ne pouvait évidemment pas douter de la bonne volonté des Directeurs, et c'est ainsi que, un mois plus tard, BLEEKRODE consigna dans son testament les dispositions bien plus étendues encore, dont je viens de parler, et par lesquelles il attribua non seulement à la Société un legs amplement suffisant pour fonder un beau monument en l'honneur de CHRISTIAAN HUYGENS, mais institua de plus, à part un legs considérable à la Royal Institution et quelques autres de moindre importance, la même Société unique héritier de sa fortune pour la consacrer à des travaux scientifiques.

Ces détails prouvent bien que BLEEKRODE désirait surtout que l'exécution du monument, ou de la statue comme il l'appelle dans son testament, fût confiée à des connaisseurs de HUYGENS. Il n'avait pas d'autre but en chargeant de cette tâche la Société Hollandaise des Sciences. Il préférait plutôt courir le risque de ne pas voir se réaliser son rêve. Car, si le Conseil communal de La Haye avait eu à décider comment et par

qui le monument serait construit, il eût été superflu de faire des dispositions spéciales en prévision du cas invraisemblable où le Conseil refuserait d'accepter un monument à son choix, d'une valeur de *f* 40.000.

D'ailleurs un conseil communal n'est pas précisément le corps qui puisse être considéré en premier lieu comme appelé à déterminer sous quelle forme une statue doit exprimer l'hommage à rendre à un grand savant, qui a exercé au dix-septième siècle sur la physique, les mathématiques et l'astronomie une influence qui se ferait sentir pendant bien des siècles encore, qui fut le fondateur de lois très importantes de la mécanique, dont le génie expérimental et le coup d'oeil mathématique donnèrent à l'homme le moyen de bien employer sa courte existence et au physicien celui de mesurer avec précision un des facteurs les plus importants de tout phénomène naturel.

Dans le choix des membres d'un conseil communal l'électeur est guidé par des considérations différentes de celle de la plus grande aptitude à décider quelle doit être la forme d'une statue de CHRISTIAAN HUYGENS.

BLEEKRODE pouvait être assuré que les Directeurs de la Société Hollandaise des Sciences seraient assez éclairés pour confier l'exécution du monument à un artiste éminemment capable de satisfaire aux conditions, que le donateur désirait voir réalisées en tout premier lieu, savoir que la statue qui représenterait CHRISTIAAN HUYGENS fût à la fois imposante et suggestive.

Les Directeurs ont prouvé qu'ils méritaient cette confiance, en s'adressant à l'architecte le plus renommé de la Hollande. Et le Dr. CUYPERS de son côté s'est montré à la hauteur de sa tâche, en ne négligeant aucun moyen pour s'inspirer de l'esprit de CHRISTIAAN HUYGENS et du caractère particulier de son œuvre.

Il avait compris dès le début que la statue de CHRISTIAAN HUYGENS, dont la vie entière n'était qu'une succession d'inventions brillantes, fruit d'un travail spirituel incessant et intense, ne devait pas être une simple figure, qui en aucune façon ne pourrait exprimer plus que l'apparence matérielle d'un homme à un moment donné de sa vie.

C'est ainsi que l'on vit surgir comme fond, sur lequel se détache l'image d'HUYGENS, une colonne érigée en l'honneur de ses œuvres, s'élevant en lignes sobres et portant les statuettes des quatre philosophes anciens: HIPPARQUE, EUCLIDE, ARCHIMÈDE et ALHAZEN, que par son éducation classique HUYGENS honorait comme ses maîtres et sur les

travaux desquels il basait ses propres travaux. Trois des faces de cette colonne représentent en tableaux les moments les plus caractéristiques de la vie scientifique de HUYGENS, notamment ceux que les recherches historiques les plus récentes ont fait voir sous un jour nouveau, sur la foi de documents irréfutables: ses occupations à l'Académie française et son invention de la machine à poudre représentées par la visite de COLBERT au laboratoire de la rue Vivienne; son influence sur l'œuvre de NEWTON, figurée par sa présentation du grand Réformateur de l'Astronomie au roi Guillaume III; et ses immortels travaux en optique et en mécanique illustrées par un tableau emprunté à un ouvrage de HUYGENS lui-même. Le couronnement de la colonne, l'armillaire porté par les ailes d'un groupe de génies, exprime symboliquement que l'œuvre de HUYGENS peut contribuer, comme il en avait lui-même la conviction, à élever l'esprit humain à une philosophie plus noble que celle que nous inspire notre existence terrestre. [1])

La statue proprement dite n'est pas moins suggestive. Elle représente HUYGENS dans une attitude de repos, reproduisant fidèlement un portrait que nous a laissé un compatriote de HUYGENS, l'artiste EDELINCK, qui nous le montre comme voulant consulter un de ses journaux, ces monuments remarquables de l'activité de toute sa vie, les meilleurs témoignages de son travail assidu, de son génie et de sa puissante intelligence. Ce fut dans ces journaux qu'il enregistrait ses calculs, les premières ébauches de ses inventions et de ses mémoires; il leur confia des idées qu'à son époque il ne croyait pas encore pouvoir exprimer ouvertement, mais qui de nos jours ont été reconnues exactes. C'est ainsi qu'en décrivant sa machine à poudre, le premier des moteurs à explosion, qui actuellement jouent un rôle si considérable, et le précurseur des machines à vapeur, il fit cette observation remarquable: „Dans cette découverte „la légèreté est jointe à la force. Cette dernière particularité est très „importante et conduira à inventer par ce moyen de nouvelles espèces „de véhicules, aussi bien sur l'eau que sur terre, et bien que cela paraisse „absurde, il ne me paraît pas impossible qu'on puisse en imaginer pour „traverser l'air, car le grand obstacle à l'art de voler a été jusqu'ici la „difficulté de construire des machines très légères, capables de produire

---

[1]) Voir les planches, dont l'une contient la photographie du monument entier, l'autre celles des quatre faces, sous lesquelles on a imprimé les inscriptions qu'elles portent en latin.

„un mouvement très puissant. Mais je reconnais qu'il faudrait encore „beaucoup de connaissances et d'inventions pour réussir dans une pa-„reille entreprise." En effet, c'est une somme considérable de connaissances et d'inventions, qu'a vu naître la période écoulée de Huygens à Zeppelin et Wright.

Dans les journaux de Huygens sont enfouis les trésors qui éveillèrent dans le grand Leibniz, à la nouvelle de la mort de Huygens, le désir de publier tous les manuscrits laissés par son maître.

L'éventualité prévue par Bleekrode est devenue un fait historique. Le modèle conçu par le Dr. Cuypers et offert par les Directeurs, accepté avec enthousiasme par le bourgmestre et les échevins de La Haye et destiné à être placé à l'endroit choisi par le donateur, a été refusé par le Conseil.

Ce n'est pas ici le lieu de retracer les détails peu réjouissants des négociations entre le Conseil communal de la Haye et les Directeurs de notre Société. On en trouvera un aperçu dans l'annexe au Programme hollandais de la Société pour 1909, où paraîtra également un mémoire, exposant les idées fondamentales du monument.

Je ne citerai ici qu'un seul détail, parce qu'il montre bien dans quelles erreurs on serait tombé, si l'on avait laissé le soin de fixer la forme du monument commémoratif à des personnes qui ne connaissent pas Huygens et ne se font pas une idée exacte de la nature des sciences naturelles.

Après que l'on se fut vainement efforcé de faire admettre ce paradoxe, qu'une statue cesse d'être une statue lorsqu'elle fait partie d'un monument, afin de pouvoir prétendre que pour cette raison le projet Cuypers ne répondait pas à la volonté du testateur, — une assertion pour laquelle on alla même jusqu'à invoquer l'autorité de deux notaires innomés, — la Commission, dont l'avis fut suivi par le Conseil, posa comme règle devant guider le choix de la forme du monument, que „Christiaan „Huygens, qui *dominait* les sciences au culte desquelles se consacrait la „Société Hollandaise à Harlem, devait être représenté comme *dominateur;* „son image devait *dominer* le monument et non être dominée par elle."

Or, rien certes n'est moins conforme au sentiment qu' éprouve le physicien dans ses études, que l'idée qu'il pourrait dominer la nature ou sa science; au contraire, plus il l'approfondit, plus il embrasse, plus il se sent humble devant l'immensité de l'inconnu.

Bien anthipathique serait celui qui voudrait passer pour un savant sérieux et se poserait néanmoins en dominateur. Ce qui est bien certain c'est que nul n'avait une telle prétention plus en horreur que Christiaan Huygens même, l'auteur du *Cosmotheoros*, qui tâcha de démontrer l'infériorité de l'habitant de la terre dans le système solaire par la possibilité de l'existence d'êtres vivants sur d'autres planètes, et l'insignifiance du système solaire dans l'univers en essayant de mesurer et d'exprimer d'une façon intelligible l'énorme distance de l'étoile Sirius au soleil.

Mais on n'a pas même besoin de renvoyer à ses travaux pour montrer l'absurdité d'une représentation de Huygens comme dominateur. Ce que nous savons de sa nature physique et morale, de la faiblesse de sa constitution et de sa modestie si louée par ses contemporains, suffit à la rendre impossible. Faire de cet homme si souvent souffrant, de cet esprit subtil une statue, s'imposant par la structure massive de sa figure serait une monstruosité intolérable, une violation de la vérité.

Nul ne ressentit plus profondément ce que le refus de l'œuvre de Cuypers avait d'outrageant et d'injuste que celui qui avait eu le grand honneur de fournir à l'éminent artiste les données que celui-ci jugeait nécessaires à sa composition, qui avait assisté à la formation du monument, fruit d'études consciencieuses et de profondes réflexions, mûri par le désir constant de réaliser ce qu'il y a de meilleur, condition nécessaire pour tout art sérieux. Il dut reconnaître que le projet était la réalisation en pierre et en métal, résumant des qualités les plus caractéristiques de Christiaan Huygens et de son œuvre; il ne pouvait qu'admirer l'objectivité souveraine de l'artiste octogénaire, brillant par tant de monuments d'une toute autre tendance et par conséquent aussi d'une toute autre expression, et créant maintenant une image aussi pure d'un physicien.

Les Directeurs de la Société Hollandaise, connaissant les sentiments du Secrétaire sortant, ont pensé avec raison qu'ils ne pouvaient pas lui fournir une preuve plus éloquente de leur estime, pas de plus noble satisfaction pour la douleur que lui causait cette injustice, la plus grande douleur que l'on puisse éprouver à la fin de sa tâche, qu'en réalisant néanmoins le monument de Christiaan Huygens, d'après le projet de Cuypers mais à une échelle réduite, et en l'offrant au Secrétaire avec permission de le placer où bon lui semblerait.

La place fut vite trouvée. Où pouvait-on mieux satisfaire au vœu de BLEEKRODE, après ce refus, que sur le terrain même de la Société qu'il avait honorée d'une si louable confiance? Où l'image de HUYGENS pouvait-elle trouver plus de vénération qu'au sein même du cercle qui, en publiant ses œuvres, lui avait érigé un monument spirituel impérissable. HUYGENS même, s'il avait été témoin de la lutte soutenue en son honneur, n'aurait-il pas indiqué cette place et, se souvenant de maint avis de ses classiques vénérés, n'aurait-il pas préféré être honoré par quelques fidèles dans ce modeste coin, plutôt que d'être exposé publiquement à la foule des profanes.

Il me reste à exprimer ma profonde gratitude aux Directeurs pour leurs dispositions. Que le monument reste confié à leur garde, comme c'est à leur garde qu'est confié l'honneur de la Société, qui ne saurait tolérer qu'une décision des Directeurs, prise conformément à l'avis des conseillers qu'ils avaient choisis, cédât devant le „civium ardor prava jubentium".

J'ai dit.

Ce discours fut écouté attentivement par toute l'assemblée, qui manifesta par de longs applaudissements sa pleine approbation.

Le Président invita ensuite S. A. R. le Prince des Pays-Bas, ainsi que les Directeurs et Membres, à visiter le monument, au jardin de la Société où se trouvait déjà une délégation du cercle d'étudiants de Leyde „CHRISTIAAN HUYGENS". Après que M. le Prof. BOSSCHA eut dévoilé la statue, MM. MASSINK et VAN HOORN, président et secrétaire de ce cercle, s'avancèrent et déposèrent au nom de leur société une couronne de lauriers aux pieds de CHRISTIAAN HUYGENS; puis M. MASSINK, dans un discours bien prononcé, exposa les motifs qui avaient conduit les étudiants de Leyde à rendre cet hommage. Après que le Président eut remercié la Commission de Leyde au nom de notre Société, MM. MASSINK et VAN HOORN eurent l'honneur d'être présentés à S. A. R.

Après l'examen du monument, qui suscita l'admiration générale dont le Président se fit l'interprète le soir dans son allocution au D^r^. CUYPERS, l'assemblée se rendit de nouveau dans la salle rouge, pour prêter son attention à l'intéressante conférence de M. le Prof. MARTIN sur „les tremblements de terre dans leurs rapports avec l'orogénie".

Puis on posa les nouvelles questions de concours, que l'on trouvera ci-dessous, et l'on passa à la nomination de 11 membres nationaux et de 2 membres étrangers.

Comme membres nationaux furent nommés MM. Dr. C. Winkler et Dr. R. Sissingh, professeurs à Amsterdam, Dr. P. Zeeman et Dr. Th. Bussemaker, professeurs à Leyde, Dr. A. A. Nijland et Dr. J. J. A. Muller, professeurs à Utrecht, Dr. G. Heymans, professeur à Groningue, Dr. G. A. T. Molengraaff, professeur à Delft, C. W. J. Westerman, médecin à Harlem, G. F. Tydeman, capitaine de marine, temporairement à Batavia, et H. L. Gerth van Wijk, professeur à Middelbourg; comme membres étrangers MM. Dr. Francis Darwin à Cambridge et Dr. E. Wiechert, professeur à Göttingue.

Disons encore qu'à la fin du banquet annuel la bourgeoisie de Harlem donna une sérénade particulièrement bien réussie à S. A. R. le Prince des Pays Bas.

J. P. L.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1910.

I.

La Société demande un aperçu critique des recherches qui ont été faites jusqu'ici au sujet des changements de génération des espèces de champignons de la rouille du genre *Melampsora* Castagne, et de nouvelles recherches relatives à une ou plusieurs espèces de ce genre, dont la variation de génération n'a pas encore été établie avec certitude.

II.

A propos des considérations exposées dans les *Archives Néerlandaises*, (2), 11, 273, 1906, la Société demande des recherches nouvelles, expérimentales ou illustrées par des expériences, sur les phénomènes de sympathie ou d'antipathie des horloges.

III.

La Société demande une étude biologique, originale et développée, sur la fécule, surtout au point de vue des transformations que cette substance subit sous l'influence d'enzymes, de sécrétions animales et de

micro-organismes. Elle recommande d'examiner si, et le cas échéant jusqu'à quel point, ces recherches révèlent des différences entre les espèces de fécule importantes pour la nutrition de l'homme, telles que l'arrowroot, la fécule de tapioca ou de cassave, la fécule de riz et ce qu'on appelle la fécule de pomme de terre.

IV.

On demande une étude minutieuse d'au moins deux Chytridinées, vivant en parasites sur des plantes cultivées, et dont la vie est encore imparfaitement connue jusqu'ici; on étudiera les phénomènes pathologiques que ces champignons produisent chez la plante nourricière, et les moyens à employer pour combattre les maladies qu'ils occasionnent.

V.

La Société demande qu'on recherche la signification primitive et le développement historique des cérémonies et des coutumes, d'usage autrefois, lors de la construction d'une maison ou actuellement encore en honneur, de préférence celles observées en Hollande.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1911.

I.

La Société demande une étude physico-mathématique du phénomène des vents de terre et de mer:

a. dans le cas d'une côte indéfinie.

b. dans le cas d'une langue de terre.

c. dans le cas d'une île ronde.

II.

La Société demande un aperçu critique des diverses théories des phénomènes thermo-électriques, en y ajoutant, si l'occasion s'en présente, de nouvelles considérations sur ce sujet.

III.

La Société demande une étude théorique des propriétés magnétiques des corps, fondée sur la théorie des électrons.

IV.

On demande des recherches expérimentales sur l'influence de l'âge d'un Sol (solution colloïdale) sur sa sensibilité (faculté de coagulation) pour les électrolytes. Cette étude doit se rapporter à divers sols et divers électrolytes.

V.

On demande d'examiner l'influence que les radiations émises par le radium et d'autres radiations exercent sur la sensibilité d'un sol vis à vis des électrolytes.

VI.

La Société demande un aperçu des galles de Phytoptides qu'on rencontre en Hollande, une description précise de leurs habitants, et des détails sur la vie de quelques espèces de Phytoptides.

VII.

La Société demande une étude historico-critique et expérimentale de ce qu'on appelle la nutrition minérale de la plante. La partie principale de l'étude doit être constituée par les recherches analytiques personnelles, effectuées surtout sur des plantes indigènes de la Hollande. Les analyses des cendres doivent être préparées et effectuées conformément à l'état actuel de la physiologie botanique et de la chimie.

VIII.

Il y a, comme on sait, deux manières de voir principales au sujet de la signification morphologique du cône de pin; suivant l'une c'est un axe portant des sporophylles, donc une fleur femelle, suivant l'autre l'axe porte des axes latéraux, réduits à l'état d'écailles séminifères, aux aisselles de bractées et est donc une inflorescence.

La Société demande une étude historico-critique et expérimentale de l'allure des faisceaux libéro-ligneux dans le cône de pin, afin de pouvoir décider entre les deux manières de voir. Elle désire en même temps que l'on fasse une pareille étude de la fructification d'un nombre aussi grand que possible de groupes de conifères, dans le but de les comparer avec

le cône de pin et d'en tirer des conclusions relatives aux rapports qu'ils présentent entr'eux.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des Directeurs aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui seraient reconnus comme n'étant qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

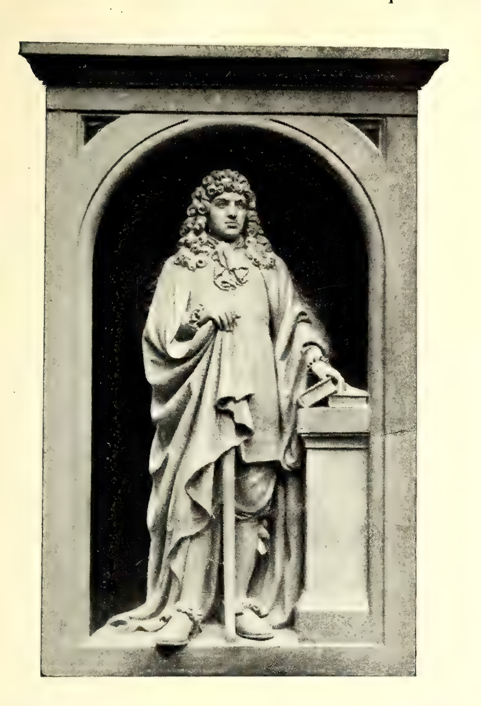
Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le Dr. J. P. Lotsy, à Harlem.

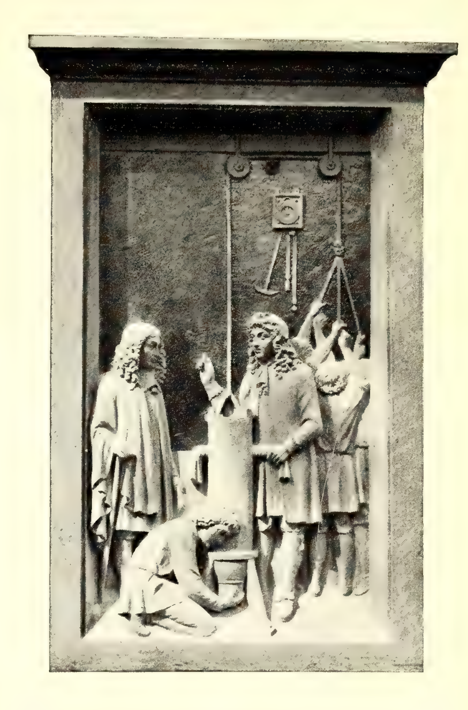
Monument projeté par le Dr. Cuypers en l'honneur de Christiaan Huygens et placé dans le jardin de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem.



Statue et trois tableaux, occupant les autres faces du monument et représentant des évènements importants de la vie de HUYGENS.



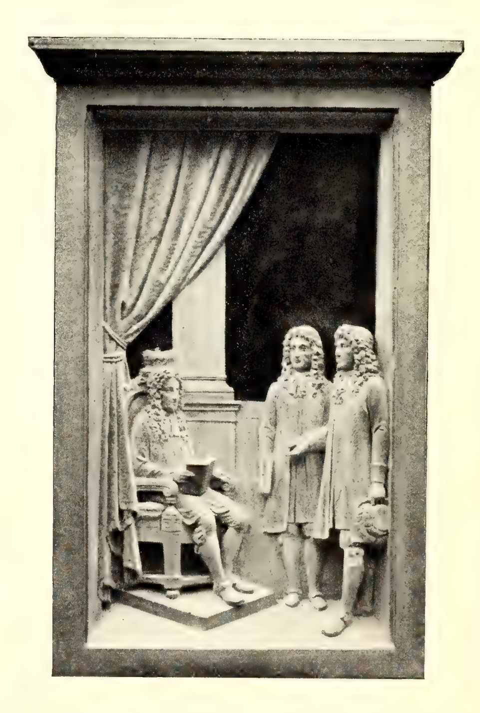
CHRISTIAAN HUYGENS XIV Aprilis MDCXXIX
† VIII Julii MDCXCV Hagae Comitis
Munificentia & Pietate
L. BLEEKRODE Civis Hagani.



Temporis invenit mensuram ignisque movendi
Vim, fugiente die qua licet arte frui.



Arte oculi, ingenio promovit mentis acumen,
Et prius ignotas duxit inire vias.



Quae valeant leges motus, quantoque cadentes
Impulsu moles terra trahat, docuit.


SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3285